

TESIS DEFENDIDA POR  
**Carlos Alberto Gallardo Vega**  
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ

---

Dr. Wencel José De la Cruz Hernández  
*Director del Comité*

---

Dr. Leonel Susano Cota Araiza  
*Miembro del Comité*

---

Dr. Oscar Edel Contreras López  
*Miembro del Comité*

---

Dr. Roberto Romo Martínez  
*Miembro del Comité*

---

Dra. Laura Cecilia Viana Castrillón  
*Coordinador del programa de posgrado en  
Física de Materiales*

---

Dr. David Hilario Covarrubias Rosales  
*Director de Estudios de Posgrado*

30 de Abril de 2010.

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR  
DE ENSENADA**



---

**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS  
EN FÍSICA DE MATERIALES**

---

**PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO,  
NÍQUEL Y COBALTO DEPOSITADAS POR ABLACIÓN LÁSER**

**TESIS**

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de  
**DOCTOR EN CIENCIAS**

Presenta:

**CARLOS ALBERTO GALLARDO VEGA**

Ensenada, Baja California, México, Abril de 2010.

**RESUMEN** de la tesis de **Carlos Alberto Gallardo Vega**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de DOCTOR EN CIENCIAS en Física de Materiales. Ensenada, Baja California. Abril de 2010.

## **PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO, NÍQUEL Y COBALTO DEPOSITADAS POR ABLACIÓN LÁSER**

Resumen aprobado por:

---

Dr. Wencil José De la Cruz Hernández  
Director de Tesis

Actualmente, el diseño y producción de dispositivos tecnológicos está dirigido hacia la reducción de tamaño, principalmente en el rango de los nanómetros ( $1 \times 10^{-9}$  m). Por lo tanto, la meta de este trabajo fue producir muestras con nanopartículas de hierro, níquel o cobalto, depositadas por ablación láser, con potenciales aplicaciones en el área de almacenamiento de información. Para encontrar las condiciones experimentales que permitieran la producción de las muestras con nanopartículas, se realizaron experimentos película/sustrato a temperatura ambiente de los tres elementos. Cada depósito realizado en estos experimentos fue analizado *in situ* por la espectroscopía de electrones fotoemitidos (XPS), con la intención de comprobar la composición química del depósito, además se utilizaron los espectros XPS para estudiar la morfología de las muestras utilizando una metodología desarrollada por S. Tougaard, la cual ya ha sido muy utilizada y estudiada en trabajos reportados en la literatura. Los resultados obtenidos del estudio morfológico permitieron establecer dichas condiciones de depósito, utilizando 150 pulsos láser para el Fe y 200 pulsos láser para el Ni y Co. De las muestras obtenidas se tomaron imágenes en un microscopio de fuerza atómica (AFM), en las que se observó la forma de las nanopartículas y su distribución en el sustrato. Con estas imágenes fue posible corroborar los resultados obtenidos por la metodología Tougaard. Las muestras fueron ferromagnéticas de acuerdo a los lazos de histéresis obtenidos por medio de la técnica del efecto Kerr magneto-óptico (MOKE). Para evitar la oxidación de las nanopartículas, se recubrieron las muestras con una delgada capa de carbono en el mismo sistema de depósito. El zafiro utilizado en esta investigación se limpió *in situ* en el sistema de depósito, antes de depositar las nanopartículas. Una vez lograda la producción de nanopartículas magnéticas el siguiente paso fue determinar la dependencia de las propiedades magnéticas, en un sistema de nanopartículas con respecto a su tamaño. Para modificar la morfología de las muestras de nanopartículas ferromagnéticas, se depositaron muestras con distintas temperaturas de sustrato (Temperatura ambiente, 300 °C y 500 °C). Los resultados de la caracterización morfológica por Tougaard y AFM de las nuevas muestras señalan que las muestras depositadas a menor temperatura de sustrato tuvieron una mayor densidad, en comparación con las muestras depositadas a mayor temperatura (por ejemplo las muestras de Fe tuvieron 1996 nanopart./ $\mu\text{m}^2$  cuando se depositaron a temperatura ambiente y 1680 nanopart./ $\mu\text{m}^2$

cuando se depositaron a 500 °C). Todas las muestras fueron ferromagnéticas de acuerdo a los lazos de histéresis obtenidos por MOKE de cada una de las muestras. La muestra de mayor coercitividad (448 Oe) fue la de Fe depositada a temperatura ambiente, sobresaliendo con respecto a trabajos publicados. En el caso del Co, la muestra con mayor potencial en aplicaciones de almacenamiento de información fue depositada a 500 °C, teniendo la menor densidad (80 nanopart./ $\mu\text{m}^2$ ), el mayor tamaño y una coercitividad de 185.6 Oe. En el caso del Ni la muestra más coercitiva (121.1 Oe) fue la que se depósito a temperatura ambiente, que tuvo la mayor densidad (1992 nanopart./ $\mu\text{m}^2$ ) y menor tamaño. Se puede concluir que la temperatura de sustrato al momento del depósito fue un factor que modificó los tamaños de nanopartícula en las muestras. Las nanopartículas de las muestras depositadas a 500 °C tuvieron los mayores tamaños. El campo coercitivo de las nanopartículas fue dependiente del tamaño de nanopartícula. La muestra de mayor potencial para aplicaciones en almacenamiento de información, fue la muestra de nanopartículas de hierro depositada a temperatura ambiente con 150 pulsos láser, ya que fue la muestra de mayor coercitividad estando por encima de los valores de coercitividad obtenidos de las muestras en forma de películas delgadas.

**Palabras claves:** nanopartículas, XPS, AFM, MOKE

**ABSTRACT** of the thesis presented by **Carlos Alberto Gallardo Vega** as a partial requirement to obtain the DOCTOR OF SCIENCE degree in PHYSICS OF MATERIALS. Ensenada, Baja California, México April 2010.

## **PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF NANOPARTICLES OF IRON, NICKEL AND COBALT DEPOSITED BY LASER ABLATION**

In recent years, the design and production of technological devices has been directed to size reduction, mainly in the nanometer range ( $1 \times 10^{-9}$  m). Therefore, as a potential application in information storage, the main objective of this work is the production of iron, nickel and cobalt nanoparticles by laser ablation. The experimental conditions for the deposition of nanoparticles were determined through over/layer experiments at room temperature for iron, nickel and cobalt. Every deposition was *in situ* analyzed by XPS in order to determine the chemical composition in the deposited material, moreover, the XPS spectra were used to study morphological aspects in the samples with a methodology developed by S. Tougaard. This methodology has been used and reported in the literature with proven success. The results obtained from the morphological analyzes, were used to produce nanoparticles samples with 150 laser pulses to Fe and 200 laser pulses to Ni and Co. The samples were further analyzed in Atomic Force Microscopy (AFM), and the images show nanoparticles with a homogenous shape and distribution on the substrate surface. These results were in good agreement with Tougaard methodology. Magneto Optic Kerr Effect (MOKE) measurements on the nanoparticles produced hysteresis loops typical of ferromagnetic materials. To prevent oxidation of the nanoparticles, a very thin layer of graphite was deposited in the same deposition set up. The sapphire substrates were cleaned *in situ* by laser ablation before the nanoparticles were deposited. After the magnetic nanoparticles were obtained, the next goal was to determine the dependence between magnetic properties and nanoparticle size. Thereafter, nanoparticles were deposited at different substrate temperature (room temperature, 300 °C and 500 °C). The morphology obtained by Tougaard's methodology and AFM images show that the nanoparticles deposited a room temperature had a greater density in comparison with those deposited at higher substrate temperatures (in iron, the sample deposited at room temperature had a 1996 nanopart./ $\mu\text{m}^2$  and 1680 nanopart./ $\mu\text{m}^2$  when the sample was deposited at 500 °C). All samples were ferromagnetic according to the hysteresis loops obtained by MOKE. The iron nanoparticles deposited at room temperature were the most coercitive 448 Oe, a higher value than any reported job in the literature. This result would render this material suitable for information storage applications. The Co nanoparticles with potential application in information storage area were those deposited at a surface temperature of 500 °C since they showed the higher coercitivity (185.6 Oe). This sample gave the bigger nanoparticle size (42 nm). The Ni nanoparticles with the higher coercitivity (121.1 Oe) were obtained when the sample was deposited at room temperature. These nanoparticles, however, showed the smallest size. In conclusion, the substrate temperature affects the nanoparticle growth. The bigger nanoparticle size was obtained in

the samples deposited at a substrate temperature of 500 °C. The coercitivity fields depend on nanoparticle size. The samples with greater application potential in information storage were the nanoparticles deposited at room temperature with 150 laser pulses.

**Keywords:** nanoparticles, XPS, AFM, MOKE

## Dedicatorias

A mi Mamá

## Agradecimientos

Quiero agradecer al **CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLÍA** de la **UNAM** y al **CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA** por todo su apoyo y colaboración en la realización de esta investigación.

Agradezco al **Consejo Nacional de Ciencia y tecnología** de México por el apoyo económico a través de la beca No. 170390, que me otorgo durante mi formación académica.

Agradezco de manera muy especial al **Dr. Wencel José De la Cruz Hernández** por su dirección, apoyo y la confianza que me ofreció durante el desarrollo de la investigación.

Muchas gracias a los investigadores **Dr. Oscar Edel Contreras López, Dr. Leonel Susano Cota Araiza, Dr. Roberto Romo Martínez** por su participación en la realización de este trabajo de investigación.

Agradezco al **Dr. José Araya Pochet y Diego Castro**, por su confianza y colaboración en el uso y manejo del sistema MOKE montado en la Universidad de Costa Rica.

Agradezco al **Dr. Jesús A. Díaz** por su colaboración en el uso y manejo del sistema Riber.

Agradezco a los técnicos: **Eloisa Aparicio, Margot Sainz, Juan Peralta, Victor García G., Francisco Ruiz, Gumesindo Vilchis, Alex Tiznado y Enrique Medina** ya que de alguna u otra forma hicieron más fácil el desarrollo de la tesis.

Quiero agradecer a mi **Mamá, al Piri, a la Piti, al Rito, al Mache y a Tere**, por su apoyo, paciencia y tolerancia durante esta importante etapa de mi vida.

Muchas gracias a mis **MAESTROS, COMPAÑEROS y AMIGOS**, por su ayuda.  
Gracias a todo el personal del **Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM**.



## CONTENIDO

	<b>Página</b>
<b>Resumen español.....</b>	<b>i</b>
<b>Resumen inglés.....</b>	<b>iii</b>
<b>Dedicatorias.....</b>	<b>v</b>
<b>Agradecimientos.....</b>	<b>vi</b>
<b>Contenido.....</b>	<b>vii</b>
<b>Lista de Figuras.....</b>	<b>x</b>
<b>Lista de Tablas.....</b>	<b>xvii</b>
<b>Capítulo I. Introducción.....</b>	<b>1</b>
<i>I.1 Antecedentes.....</i>	<i>1</i>
<i>I.2 Objetivos.....</i>	<i>8</i>
<b>Capítulo II. Técnicas y procedimientos experimentales.....</b>	<b>9</b>
<i>II.1 Depósito de las nanopartículas.....</i>	<i>9</i>
<i>II.1.1 Ablación láser.....</i>	<i>9</i>
<i>II.1.2 Características del sistema de crecimiento.....</i>	<i>11</i>
<i>II.2 Análisis químico elemental.....</i>	<i>14</i>
<i>II.2.1 Espectroscopía de electrones fotoemitidos.....</i>	<i>14</i>
<i>II.3 Análisis morfológico.....</i>	<i>16</i>
<i>II.3.1 Primeras etapas de crecimiento.....</i>	<i>16</i>
<i>II.3.2 Metodología de Tougaard.....</i>	<i>17</i>
<i>II.3.2.1 Error típico durante el análisis de un espectro XPS.....</i>	<i>17</i>
<i>II.3.2.2 Aspectos básicos de la caracterización morfológica utilizando XPS.....</i>	<i>20</i>
<i>II.3.2.3 Sección eficaz de interacciones inelásticas.....</i>	<i>21</i>
<i>II.3.2.4 Remoción de la radiación de fondo (Background).....</i>	<i>21</i>
<i>II.3.3 Microscopio de fuerza atómica.....</i>	<i>27</i>
<i>II.4 Análisis magnético.....</i>	<i>28</i>
<i>II.4.1 fenómenos magneto-ópticos.....</i>	<i>30</i>
<i>II.4.2 Efecto Kerr magneto-óptico.....</i>	<i>32</i>
<i>II.4.2.1 Efecto MOKE longitudinal.....</i>	<i>33</i>
<i>II.4.2.2 Polarización incidente paralela.....</i>	<i>34</i>
<i>II.4.2.3 Polarización incidente perpendicular.....</i>	<i>35</i>
<i>II.4.3 Equipo de caracterización magneto-óptica.....</i>	<i>36</i>
<i>II.5 Procedimiento experimental.....</i>	<i>37</i>

## CONTENIDO (continuación)

	<b>Página</b>
<b>Capítulo III. Resultados y discusiones.....</b>	<b>39</b>
<i>III.1 Limpieza de los sustratos.....</i>	<i>39</i>
<i>III.2 Experimentos película/sustrato.....</i>	<i>39</i>
<i>III.3 Producción de nanopartículas.....</i>	<i>55</i>
<i>III.4 Comportamiento magnético en un sistema de nanopartículas.....</i>	<i>59</i>
<i>III.4.1 Efecto de la temperatura de sustrato en la formación (morfología) y en el comportamiento magnético de las nanopartículas.....</i>	<i>63</i>
<i>III.5 Comportamiento magnético en función del número de pulsos.....</i>	<i>78</i>
<b>Capítulo IV. Conclusiones.....</b>	<b>83</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>85</b>
<b>Apéndice A. Fundamentos teóricos sobre magnetismo.....</b>	<b>95</b>
<i>A.1. Clasificación de los materiales magnéticos.....</i>	<i>95</i>
<i>A.1.1. Diamagnetismo.....</i>	<i>96</i>
<i>A.1.2. Paramagnetismo.....</i>	<i>96</i>
<i>A.1.3. Ferromagnetismo.....</i>	<i>98</i>
<i>A.1.4. Antiferromagnetismo.....</i>	<i>99</i>
<i>A.1.5. Ferrimagnetismo.....</i>	<i>99</i>
<i>A.2. Propiedades intrínsecas de los materiales magnéticos.....</i>	<i>100</i>
<i>A.2.1. Magnetización de saturación.....</i>	<i>100</i>
<i>A.2.2. Anisotropía magnética.....</i>	<i>101</i>
<i>A.3. Dominios magnéticos.....</i>	<i>102</i>
<b>Apéndice B. Fenómeno magneto-óptico.....</b>	<b>104</b>
<i>B.1. Interacción de la luz con medios magnéticos.....</i>	<i>104</i>
<i>B.2. Ley de Snell para un medio magnético.....</i>	<i>110</i>
<i>B.3. Caso longitudinal.....</i>	<i>111</i>
<i>B.4. Amplitudes de campo.....</i>	<i>112</i>

## CONTENIDO (continuación)

	<b>Página</b>
<b>Apéndice C. Efecto de la punta del AFM.....</b>	<b>113</b>
<i>C.1 Amplificación en una imagen de AFM.....</i>	113

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
1	Diagrama esquemático del depósito por ablación láser.	10
2	Fotografía del equipo Riber LDM 32 utilizado en este trabajo.	12
3	Esquema del proceso de fotoemisión de electrones en XPS.	15
4	Representación esquemática de los tres modos de crecimiento más importantes para diferentes recubrimientos: (a) crecimiento capa por capa (Frank-von der Merve), (b) crecimiento capa más islas (Stranski-Krastanov) y (c) crecimiento por islas (Vollmer Weber).	16
5	Esquema del efecto directo que produce la región de análisis de una muestra sobre una señal de XPS.	18
6	(a) Material depositado completamente en la superficie, por lo tanto, los electrones presentan poca pérdida de energía al ser analizados, ya que recorren una distancia muy corta a través del sólido antes de ser detectados. (b) Si el material depositado representa una pequeña fracción de la superficie, entonces la mayoría de los electrones analizados presentan pérdida de energía ya que recorren una gran distancia a través del sólido antes de alcanzar el detector, este fenómeno se manifiesta como un aumento de intensidad en el lado de menor energía del pico. (c) En una capa de material enterrado, todos los electrones viajan entre 20 y 30 Å a través del sólido antes de alcanzar la superficie y las pérdidas de energía se presentan como un aumento de intensidad en el lado de menor energía del pico. (d) Cuando el material depositado es cubierto por otro material con grosor aproximado a 25 Å, los electrones analizados viajan a través de dos medios diferentes y su pérdida de energía es mayor, de tal forma que el aumento en la intensidad de la región de menor energía se manifiesta entre 50 y 100 eV.	19
7	Esquema que representa una película delgada homogénea sobre un sustrato.	22

## LISTA DE FIGURAS (continuación)

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
8	(a) Representación de las nanopartículas en la superficie del sustrato, (b) aproximación de las alturas de las nanopartículas a una altura promedio $DX$ , (c) aproximación de la señal de las nanopartículas detectadas por el analizador, (d) agrupamiento de las nanopartículas que representan la fracción recubierta del sustrato.	24
9	Diagrama secuencial de los pasos realizados para analizar un espectro XPS a través de la metodología desarrollada por Tougaard.	26
10	Esquema de un microscopio de fuerza atómica.	27
11	Lazo de histéresis de un material ferromagnético, en donde $M_s$ es la magnetización de saturación, $M_r$ es la magnetización remanente, $H_c$ es el campo magnético coercitivo y $H$ es el campo magnético externo.	29
12	Configuración (a) polar, (b) longitudinal y (c) transversal del efecto Faraday (en transmisión) y Kerr (en reflexión).	31
13	Elipse de polarización, en la cual se indican los ángulos de rotación $\theta$ y elipticidad $\varepsilon$ .	31
14	Imagen del sistema de medición magneto-óptica utilizado en este trabajo.	36
15	Espectros XPS del sustrato de zafiro: (a) antes y (b) después de la limpieza.	40

## LISTA DE FIGURAS (continuación)

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
16	Conjuntos de espectros XPS de los experimentos película/sustrato a temperatura ambiente. [a] Señales 2p del Ni en el intervalo de energía cinética de 425 a 675 eV, obtenidas durante el experimento película/sustrato utilizando las siguientes cantidades de pulsos: (a) cero, (b) 25, (c) 75, (d) 125, (e) 200 y (f) 250. [b] Señales 2p del Fe en el intervalo de energía cinética de 400 a 800 eV, obtenidas durante el experimento película/sustrato en el que se depositaron las siguientes cantidades de pulsos: (a) cero, (b) 20, (c) 70, (d) 150 y (e) 200. [c] Señales 2p del Co en el intervalo de energía cinética de 400 a 750 eV, obtenidas durante el experimento película/sustrato depositado con las siguientes cantidades de pulsos: (a) cero, (b) 50, (c) 100, (d) 200 y (e) 250.	41
17	Señal 1s del oxígeno en el intervalo de 850 a 970 eV de energía cinética. Los espectros de este conjunto corresponden a las etapas del experimento película/sustrato de Ni diferenciadas entre sí por la cantidad de pulsos láser depositados: (a) cero, (b) 25, (c) 75, (d) 125, (e) 200 y (f) 250 pulsos.	43
18	Espectros de REELS de cada una de las películas obtenidas en los experimentos película/sustrato.	45
19	Secciones de interacciones inelásticas obtenidas de las mediciones de REELS para el Ni, Fe y Co.	46
20	Sustracción de background en los espectros XPS tomados a las películas de Fe, Ni y Co, donde $J(E)$ es el espectro experimental (línea negra), $F(E)$ es el espectro de excitación primaria (línea verde) y $Background$ (línea roja).	47
21	Análisis en distintas etapas del experimento película/sustrato del níquel utilizando la metodología de Tougaard, las cantidades de pulsos fueron: (a) 50 pulsos, (b) 100 pulsos y (c) 200 pulsos.	48

## LISTA DE FIGURAS (continuación)

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
22	Análisis en distintas etapas del experimento película/sustrato del hierro utilizando la metodología de Tougaard, las cantidades de pulsos fueron: (a) 20 pulsos, (b) 70 pulsos y (c) 150 pulsos.	49
23	Análisis en distintas etapas del experimento película/sustrato del cobalto utilizando la metodología de Tougaard, las cantidades de pulsos fueron: (a) 100 pulsos, (b) 150 pulsos y (c) 200 pulsos.	50
24	Altura del material depositado en función del recubrimiento del sustrato en los experimentos película/sustrato del: (a) níquel, (b) hierro y (c) cobalto, realizados a temperatura ambiente.	52
25	Altura del recubrimiento del modelo de capa continua (ARMCC) en función del número acumulativo de pulsos láser aplicados en los experimentos película/sustrato del: (a) níquel, (b) hierro y (c) cobalto, realizados a temperatura ambiente.	53
26	Esquema de las vistas superior y lateral representativas de la morfología presente en las muestras con: (a) poca cantidad de material depositado, (b) con una mayor cantidad de material depositado en la que inicia el aumento de altura, sin cubrir por completo la superficie del sustrato, (c) muestras cercanas a cubrir la superficie del sustrato con mayor altura, (d) muestras que prácticamente han formado la primera monocapa.	54
27	Imagen de AFM en vista planar de las muestras (a) de níquel, (b) de hierro y (c) de cobalto, depositadas a temperatura ambiente, aplicando 150 pulsos láser para el Fe y 200 pulsos para el Ni y Co.	57
28	Amplificación de la imagen AFM tomada a la muestra de hierro presentada en la figura 27 (a).	57

## LISTA DE FIGURAS (continuación)

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
29	Lazos de histéresis de las nanopartículas de: (a) níquel, (b) hierro y (c) cobalto, depositadas a temperatura ambiente, aplicando 150 pulsos láser para el Fe y 200 pulsos láser para Ni y Co.	60
30	Campo coercitivo ( $H_c$ ) como función del diámetro promedio de las nanopartículas (Leslie-Pelecky y Rieke, 1996).	61
31	Esquema de los dominios magnéticos (flechas negras) presentes en las nanopartículas, dependiendo de la región que ocupen en el modelo de tamaño crítico.	61
32	Mismo comportamiento magnético generado por: (a) la interacción entre las nanopartículas y (b) efecto del tamaño de las nanopartículas.	63
33	Imágenes AFM de la serie de muestras de Co, producidas con 200 pulsos láser y una temperatura de sustrato de: (a) temperatura ambiente, (b) 300 °C y (c) 500 °C.	65
34	Lazos de histéresis de la serie de muestras de Co, depositadas con 200 pulsos láser y a las siguientes temperaturas de sustrato: (a) temperatura ambiente, (b) 300 °C y (c) 500 °C.	66
35	Campo coercitivo ( $H_c$ ) como función del diámetro promedio de las nanopartículas de Co depositadas con las siguientes condiciones: (1) temperatura ambiente y 200 pulsos láser, (2) 300 °C y 200 pulsos láser, (3) 500 °C y 200 pulsos láser.	67
36	Muestras de Fe, depositadas con 150 pulsos láser y a las siguientes temperaturas de sustrato: (a) temperatura ambiente, (b) 300 °C, (c) 500 °C.	69



## LISTA DE FIGURAS (continuación)

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
37	Lazos de histéresis de las muestras de Fe depositadas con 150 pulsos láser a distintas temperaturas de sustrato: (a) temperatura ambiente, (b) 300 °C, (c) 500 °C.	70
38	Campo coercitivo ( $H_c$ ) como función del diámetro de las nanopartículas de Fe depositadas con las siguientes condiciones: (1) temperatura ambiente y 150 pulsos láser, (2) 300 °C y 150 pulsos láser, (3) 500 °C y 150 pulsos láser.	71
39	Imágenes de AFM de la serie de muestras de Ni, producidas con 200 pulsos láser a las siguientes temperaturas de sustrato: (a) temperatura ambiente, (b) 300 °C y (c) 500 °C.	73
40	Amplificación de las imágenes de AFM tomadas a las muestras de Ni presentada en la parte (a) y (c) de la figura 39.	74
41	Lazos de histéresis de la serie de depósitos de Ni, producidas con 200 pulsos láser y a las siguientes temperaturas de sustrato: (a) temperatura ambiente, (b) 300 °C y (c) 500 °C.	75
42	Campo coercitivo ( $H_c$ ) como función del diámetro promedio de las nanopartículas de Ni depositadas con las siguientes condiciones: (1) temperatura ambiente y 200 pulsos láser, (2) 300 °C y 200 pulsos láser, (3) 500 °C y 200 pulsos láser.	76
43	Respuesta típica de las muestras de (a) Ni, (b) Fe y (c) Co, depositadas con 100 pulsos de láser a temperatura ambiente, al ser analizado su carácter magnético utilizando la técnica MOKE.	79
44	Lazos de histéresis de las muestras obtenidas al terminar los experimentos película/sustrato realizados a temperatura ambiente para: (a) níquel, (b) hierro y (c) cobalto.	80

## LISTA DE FIGURAS (continuación)

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
45	Esquema de la relación entre los pulsos depositados y el comportamiento magnético en muestras de Fe cuando (a) hay poco material (probablemente nanopartículas), (b) nanopartículas sin formar una película y (c) película delgada.	81
A.1	Anisotropía magnética del cobalto.	101
A.2	Ilustración esquemática de la magnetización dentro de los dominios.	103
A.3	Representación esquemática de una pared de dominios de 180°.	103
B.1	Sistema de referencia.	109
B.2	Sistema de referencia longitudinal.	111
C.1	Diagrama del efecto del tamaño de la punta de AFM sobre las mediciones laterales en una imagen. En la figura A es el incremento equivalente al radio de la punta, D es el diámetro real de la partícula, e I es el diámetro de la imagen obtenida en AFM.	113
C.2	Zona de contacto entre la punta de análisis (azul) y una partícula esférica (amarillo) de menor tamaño que la curvatura de la punta de un AFM.	114

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
I	Elemento depositado, altura, recubrimiento, ARMCC, diámetro corregido de las nanopartículas depositadas a temperatura ambiente y 150 pulsos de láser para Fe y 200 pulsos de láser para el Ni y Co.	59
II	Temperatura de sustrato, altura, recubrimiento, ARMCC, diámetro corregido de AFM, campo coercitivo medido por MOKE y densidad de nanopartículas para las nanopartículas de cobalto depositadas con 200 pulsos de láser.	67
III	Temperatura de sustrato, altura, recubrimiento, ARMCC, diámetro corregido de AFM, campo coercitivo medido por MOKE y densidad de nanopartículas para las nanopartículas de hierro depositadas con 150 pulsos de láser.	70
IV	Temperatura de sustrato, altura, recubrimiento, ARMCC, diámetro corregido de AFM, campo coercitivo medido por MOKE y densidad de nanopartículas para las nanopartículas de níquel depositadas con 200 pulsos de láser.	76
V	Elemento depositado, altura, recubrimiento, ARMCC y campo coercitivo de las muestras depositadas con 100 pulsos de láser a temperatura ambiente.	78
A.I	Resumen de los diferentes tipos de comportamientos magnéticos.	97

# Capítulo I

---

## Introducción

---

### I.1 Antecedentes

Desde su descubrimiento por los griegos (hace 4000 años) los materiales magnéticos han contribuido considerablemente en el avance de la humanidad manifestándose de manera directa en el desarrollo de dos "revoluciones" tecnológicas. La primera se inició hace más de un siglo, derivada de la posibilidad de transformar diferentes tipos de energía en electricidad (transformadores). La segunda y más reciente, está relacionada con la tecnología de la información basada en los medios de almacenado magnético (memorias magnéticas).

En la actualidad nadie desconoce la importancia de los materiales magnéticos involucrados en aspectos de la vida cotidiana, pues están presentes en tarjetas de crédito, computadoras, todo tipo de transformador de energía, motores, autos (donde se dispone de al menos veinte imanes distintos), sensores para la navegación, etc.

Los factores que básicamente determinan las posibles aplicaciones tecnológicas de un material magnético son:

- La composición del material, que determina las características magnéticas intrínsecas.
- La perturbación que genera el material en su entorno (descrita a partir del campo magnético generado).
- La respuesta del material ante un campo magnético exterior (que se manifiesta a través de su magnetización, su susceptibilidad o permeabilidad magnética).

Los materiales magnéticos más comunes e interesantes son los que corresponden a la serie de metales de transición, particularmente los que presentan estados electrónicos 3d, como por ejemplo Cr, Mn, Fe, Co y Ni. Estos elementos, en su forma natural, muestran un comportamiento ferromagnético (Fe, Co y Ni) o antiferromagnético (Cr y Mn).

En la actualidad, la tecnología y el diseño de nuevos dispositivos están dirigidos hacia la reducción de dimensiones, generando la necesidad de nuevos materiales nanoestructurados. Sin embargo, se ha comprobado que la reducción de dimensiones en nanoestructuras induce cambios en las propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas de estos nuevos materiales, resultando muy distintas y en ocasiones novedosas, con respecto a las propiedades habituales del material en bulto. Por lo tanto, el diseño de nuevos materiales con propiedades muy distintas a los elementos o compuestos que los conforman ha suscitado el gran reto de los últimos años, tanto en ciencia básica como en tecnología.

Conforme los materiales magnéticos se reducen en dimensión y se aproximan a los tamaños de las barreras de dominio ( $\approx 10^{-9}$  m), surgen propiedades magnéticas únicas provocadas por el confinamiento geométrico de las nanopartículas, dichas propiedades han sido estudiadas de manera teórica desde finales de los cuarentas. A partir de los años cincuentas, el estudio del comportamiento magnético en superficies se realizó de manera teórica (Néel, 1954; Corciovei, 1963) y de manera experimental (Rado, *et. al.*, 1959; Lieberman, *et. al.*, 1969).

Con respecto a los trabajos teóricos, en 1966, Mermin y Wagner proponen que los sistemas con ordenamiento de largo alcance no pueden ser estabilizados cuando son trasladados a baja dimensionalidad (nanómetros) de acuerdo al modelo de Heisenberg (Mermin y Wagner, 1966). En la parte experimental del problema, Lieberman y sus colaboradores en 1969, muestran que al producir aproximadamente dos monocapas de un material magnético por un método basado en electrólisis, el material pierde su carácter magnético (Lieberman, *et. al.*, 1969). Estos resultados experimentales ratifican las predicciones elaboradas por Mermin y Wagner años atrás, sin embargo, el motivo del nulo comportamiento magnético del sistema hecho por Lieberman se debe a la contaminación en la superficie de sus muestras debida al ambiente.

En 1961, Döring demuestra que pueden existir sistemas formados por pequeños dominios magnéticos y ser la base para crear sistemas a escalas macroscópicas, todo a temperatura ambiente inclusive para los sistemas en el régimen de monocapas (Shiratsuchi, 2007). Reportes posteriores demuestran que sistemas con dominios magnéticos bidimensionalmente extensos (sistemas 2D) pueden ser estabilizados haciendo

consideración de la anisotropía magnética uniaxial y/o de las interacciones dipolares (Bander y Mills, 1988). Hoy en día los sistemas de monocapas o nanoestructurados de materiales con comportamiento magnético son una realidad (Shinjo, *et. al.*, 1986; Nakatani, *et. al.*, 1999) y la comprensión del comportamiento magnético ha evolucionado a la par de los desarrollos en las técnicas de producción y de caracterización.

Dentro de la investigación científica, el estudio de nanopartículas metálicas ha sido uno de los temas más atractivos debido a que las nanopartículas metálicas son catalíticamente muy activas (siempre y cuando su tamaño esté entre 1 y 10 nm, Poppa, *et al.*, 1978), pues los sistemas de nanopartículas metálicas se pueden desempeñar como principal activador en procesos de adsorción y reactividad, dependiendo de su estructura geométrica y electrónica (Campbell, 1997; Henry, 1998; Freund, 2002). Por lo tanto, la distribución de tamaño de las nanopartículas es esencial para una correcta interpretación de la medición de la actividad catalítica (Avalos y Yacaman, 1982). Por otra parte, la absorción de moléculas y procesos de oxidación en superficies, así como las interacciones de las partículas presentes en la entrecara de un sustrato, son procesos que también pueden ser estudiados a través del comportamiento catalítico de las nanopartículas metálicas (Risse, *et. al.*, 2004; Hill, *et. al.*, 1999; Hill, *et. al.*, 1998). También sistemas de nanopartículas metálicas son aplicados en varios procesos químicos de la industria como hidrogenación, desulfurización, declorinización y otros (Shido, *et. al.*, 1999; Hoffer, *et. al.*, 2000; Maki-Arvela, *et. al.*, 2003; Cesteros, *et. al.*, 2000; Serra, *et. al.*, 2001; Wojcieszak, *et. al.*, 2004 y Roh, *et. al.*, 2004).

Además, las nanopartículas dispersas sobre materiales dieléctricos son muy importantes por sus propiedades en óptica no lineal. Estas propiedades dependen fuertemente del tamaño y la distribución de las nanopartículas (Ferrari, *et al.*, 1995; Tomiya y Kawamura, 1989).

Como referencia de los fenómenos y las propiedades magnéticas descubiertas en los nuevos materiales propuestos, tenemos el caso de la magneto-resistencia gigante (GMR, acrónimo de su nombre en inglés *Giant Magnetoresistance*), que se observó por primera vez en un arreglo de multicapas de Fe/Cr (Baibich, *et. al.*, 1988), así como el caso de los sistemas CoFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co (Moodera, *et. al.*, 1995) en los que se observó la aparición de

magneto-resistencia túnel (TMR, acrónimo de su nombre en inglés *Tunneling Magnetoresistance*). En 2002, Batlle y Labarta, observan la magneto-resistencia gigante en sistemas de nanopartículas magnéticas (cobalto principalmente) embebidas en matrices metálicas. La magneto-resistencia túnel también ha sido observada en sistemas granulares formados por nanopartículas magnéticas embebidas en matrices aislantes (Mitani, *et. al.*, 1999). En ambos trabajos se destaca la importancia de la naturaleza de la matriz y de la distribución de tamaños de las nanopartículas. Es preciso mencionar que tanto la GMR y TMR han producido un gran impacto en los sistemas de almacenamiento de datos, así como también, se ha abierto una gran avenida en el campo de la espintrónica (Dietl, 2002; Lee, *et. al.*, 2002; Wolf, *et. al.*, 2001).

Por lo tanto, los sistemas de nanopartículas han generado un extraordinario interés, ya que presentan propiedades muy novedosas y distintas a las que típicamente presentan los materiales en bulto, a pesar de que ambos sistemas (nanopartículas y materiales en bulto) se conformen de los mismos elementos. La diferencia en el comportamiento de las nanopartículas puede ser la consecuencia de varios factores, destacando principalmente el alto número de átomos situados en la superficie con respecto al total de átomos que componen el material, la aparición de efectos cuánticos de tamaño y la modificación del movimiento colectivo de los electrones en su interior.

En la fabricación de nanopartículas existen básicamente dos géneros, la forma descendente (“top-down”) que implica esculpir o moldear las nanoestructuras a partir del material en volumen, y la forma ascendente (“bottom-up”) donde las nanoestructuras se crean a partir de la unión de entidades más pequeñas como átomos, moléculas, etc.

La manera descendente ha sido la más utilizada tradicionalmente en el ámbito de la microelectrónica, desarrollándose distintas modalidades de litografía: óptica, electrónica y de rayos X, la litografía mediante haz de iones focalizado, la nanoimpresión, la litografía de barrido de sonda local o la litografía por interferencia láser (Martín, *et. al.*, 2003).

Dentro de la aproximación ascendente se han desarrollado un gran número de técnicas basadas en fases de vapor y otras mediante métodos químicos, teniendo como principal encomienda el control con buena precisión del tamaño y de la forma de las nanoestructuras, ya que la formación de las nanopartículas se origina a partir de

componentes elementales. Entre las técnicas en fase de vapor más utilizadas se encuentran la pulverización catódica (Martín, *et al.*, 2003), la ablación láser (Morimoto y Shimizu, 1995; Chrisey y Hubler, 1994), la epitaxia por haces moleculares (Kamp, *et al.*, 1999) y la formación de nanopartículas mediante condensación o fuentes de “clusters” (Bansmann, *et al.*, 2005). En cuanto a la obtención de nanopartículas mediante métodos químicos se han desarrollado una amplia gama de procedimientos coloidales (Lin y Samia, 2006; Sun y Murray, 1999).

En esta tesis se utiliza la aproximación ascendente para la obtención de nanopartículas, a través de ablación láser. La técnica de ablación láser (PLD, acrónimo de su nombre en inglés *Pulsed laser deposition*) ha sido muy poco utilizada para generar nanopartículas metálicas; no obstante, esta técnica ofrece varias ventajas: limpieza durante el depósito, rapidez del depósito y permite realizar evaporaciones controladas que reproduzcan la estequiometría de compuestos binarios, ternarios y hasta cuaternarios (Cherief, *et al.*, 1993; Ohkoshi, *et al.*, 1994). Además, con esta técnica se pueden generar condiciones de reacción entre materiales que no son posibles de reproducir por métodos convencionales de depósito debido a la alta densidad de energía aportada por los pulsos del láser (Soto Herrera, 1999).

Con respecto al depósito de nanopartículas de elementos ferromagnéticos (Ni, Fe, y Co) por medio de PLD, en el año 2000, De la Cruz y Cota-Araiza reportaron la producción de nanopartículas de hierro sobre zafiro con un tamaño promedio de 10 nm, de acuerdo a las imágenes obtenidas en un microscopio electrónico de transmisión, durante la formación de las nanopartículas cada depósito fue monitoreado de manera *in situ* por medio de las espectroscopías de electrones Auger y la espectroscopía de electrones fotoemitidos. Kumar, *et al.*, (2001), reportaron un sistema de nanopartículas de hierro sobre una matriz de zafiro que a su vez está soportada sobre un substrato de silicio. Los tamaños de las nanopartículas fueron de 4.5, 7 y 9 nm, de acuerdo a imágenes que obtuvieron en un microscopio electrónico de transmisión, el carácter magnético fue analizado con un magnetómetro, de los resultados obtenidos se halló la mayor coercitividad en las nanopartículas de mayor tamaño. En el 2001 y 2002, Jubert reportó la producción de nanopartículas de hierro incrustadas en una matriz de molibdeno soportado sobre zafiro, a distintas temperaturas de



substrato, trascendiendo como factor clave la temperatura de depósito en relación a la morfología como lo revelan las imágenes obtenidas por un microscopio de fuerza atómica (conocido como AFM, por sus siglas en inglés *Atomic Force Microscopy*) y el comportamiento ferromagnético de las nanopartículas. Dentro de los trabajos más relevantes de nanopartículas de hierro sobresalen, en el 2007 el de Shiratsuchi, *et. al.*, quienes analizaron el comportamiento ferromagnético en nanopartículas de hierro depositadas sobre zafiro utilizando la técnica de efecto Kerr magneto-óptico (conocida como MOKE, por sus siglas en inglés *Magneto-Optic Kerr Effect*) y hace un estudio de la morfología en las nanopartículas por medio de un AFM. Ambos estudios se realizaron en función de la temperatura de sustrato y como principal resultado de este trabajo sobresale una transición de fase paramagnética a una fase ferromagnética.

Con respecto al cobalto, Pradhan, *et. al.*, (2005) reportaron la producción de nanopartículas de cobalto en una matriz de  $\text{TiO}_2$ , soportadas en un sustrato de silicio con forma de islas según lo revelan las imágenes tomadas en un AFM, el comportamiento magnético de las nanopartículas fue ferromagnético de acuerdo a los resultados obtenidos por un magnetómetro. En el 2006 y 2007, Clavero, *et. al.*, produjeron nanopartículas de cobalto sobre una matriz de zirconio, algunas soportadas por sustratos de silicio y otras por sustratos de zafiro, los tamaños de las nanopartículas fueron aproximadamente 2.5 nm de acuerdo a las imágenes de alta resolución tomadas en un microscopio electrónico de transmisión. El comportamiento magnético en las nanopartículas fue analizado por medio del efecto Kerr polar, presentando un comportamiento superparamagnético. En relación al níquel, Pradhan, (2003) produjo nanopartículas ferromagnéticas de níquel a 500 °C, en una matriz de zafiro, soportadas por silicio, con tamaños en un intervalo de 10 a 100 nm, valores obtenidos en imágenes tomadas por un microscopio de fuerza atómica.

En el 2004, Shen, *et al.*, compararon la capacidad de producir nanopartículas ferromagnéticas por medio de ablación láser contra la técnica de epitaxia de haz molecular (MBE, acrónimo de su nombre en inglés *Molecular Beam epitaxial*), obteniendo resultados muy parecidos. Los sistemas de análisis fueron nanopartículas de hierro sobre cobre y nanopartículas de cobalto sobre cobre, en ambos casos las nanopartículas tuvieron un comportamiento ferromagnético.

En los trabajos relacionados con nanopartículas ferromagnéticas, se hace hincapié en las propiedades que permiten su aplicación en el área del almacenamiento de información, miniaturización de los circuitos integrados, aumento de la capacidad de procesamiento, reducción del consumo de energía, entre otras. Dichas propiedades están relacionadas de manera directa con la morfología de las nanopartículas, por lo tanto, es de vital importancia seleccionar una técnica de crecimiento que permita controlar y establecer los parámetros de operación necesarios para manipular o inducir una morfología preferente en las nanopartículas durante su producción.

En este trabajo se planteó como objetivo, producir nanopartículas de hierro, níquel y cobalto en estado metálico, e indagar si existe alguna dependencia del comportamiento magnético en función de la morfología.

## I.2 Objetivos

### *Objetivo general*

Determinar las condiciones experimentales para reproducir nanopartículas de hierro, níquel y cobalto en estado metálico mediante la técnica de ablación láser.

### *Objetivos específicos*

- Realizar los depósitos de las nanopartículas por ablación láser.
- Estudiar la composición química de las nanopartículas utilizando la espectroscopia de electrones fotoemitidos.
- Predecir la morfología de las nanopartículas aplicando la metodología de Tougaard.
- Estudiar la morfología de las nanopartículas con un microscopio de fuerza atómica.
- Analizar la naturaleza magnética de las nanopartículas con la técnica de efecto Kerr magneto-óptico.
- Encontrar una relación entre la morfología y el comportamiento magnético de las nanopartículas.

### *Hipótesis:*

*La morfología y el comportamiento magnético de las nanopartículas de hierro, níquel y cobalto crecidas utilizando ablación láser, son fuertemente influenciados por la cantidad de material depositado y de la temperatura de sustrato.*

## Capítulo II

---

### Técnicas y procedimientos experimentales

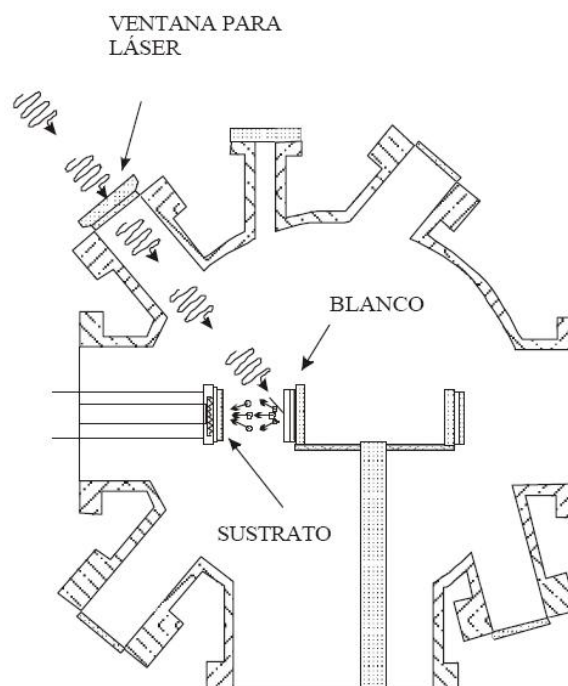
---

En este trabajo se utilizó la técnica de ablación láser para producir nanopartículas de hierro, níquel y cobalto. Una vez producidas las nanopartículas, fueron analizadas por la espectroscopia de electrones fotoemitidos con el objetivo de verificar su composición química, pero además, los resultados obtenidos de estos análisis fueron utilizados para modelar el tipo de crecimiento de las nanopartículas a través de una metodología propuesta por Tougaard (Tougaard, 1996; Tougaard, 1998), basada en el análisis de las interacciones inelásticas de los electrones en el proceso de fotoemisión. La morfología de las nanopartículas fue estudiada con un AFM, obteniendo la forma, el tamaño y la densidad de las nanopartículas. Por último, se analizó el carácter magnético de las nanopartículas, utilizando MOKE. A continuación se presentan detalles básicos de cada técnica utilizada y las condiciones en que se realizaron los experimentos.

#### II.1 Depósito de las nanopartículas

##### II.1.1 Ablación láser

Generalmente se considera a la ablación láser como una técnica de depósito sencilla, ya que sólo se requiere que un haz de alta intensidad de láser pulsado (típicamente el láser de excímero es el de mayor aplicación en ablación, debido a la producción de fotones en el ultra violeta y la duración de pulso en un intervalo de 10 a 30 ns) incida en la superficie de un blanco (el material que se desea depositar) con el objeto de generar material evaporado y que la mayor parte se deposite en un sustrato (el material sobre el cual se realiza el depósito). En la figura 1 se muestra un esquema del proceso de ablación láser.



**Figura 1:** Diagrama esquemático del depósito por ablación láser.

De acuerdo a Singh y Narayan, (1990) el proceso de ablación láser es determinado por tres interacciones:

(a) **interacción láser–blanco**, en ésta se produce una evaporación de las capas superficiales del blanco. Una manera de estimar el material evaporado es por medio de un balance en la energía, considerando que la energía en el haz del láser debe ser igual a la energía necesaria para evaporar la superficie del blanco, más la energía que se requiere para transportar el material evaporado hacia el sustrato y las pérdidas debidas a la absorción del plasma. Un factor determinante en este proceso es la densidad de potencia del láser, pues cuando ésta es lo suficientemente alta (mayores a  $10^6$  W/cm<sup>2</sup>) puede formar el plasma en la superficie del blanco, como producto de la interacción de los pulsos del láser con el blanco, originando el rompimiento de enlaces dentro del sólido.

(b) **interacción de las partículas erosionadas entre sí y el haz láser**, cuando el material evaporado es calentado de nueva cuenta por otro pulso del láser se producen colisiones electrón–ión, y con ésto la formación de un plasma. La absorción del haz del láser en el plasma ocurre debido a un proceso de “Bremsstrahlung inverso” (la absorción de

un fotón por un electrón libre). Esta absorción es proporcional al cuadrado de la densidad iónica. Por lo tanto, la radiación láser sólo puede ser absorbida a distancias muy cercanas al blanco donde la densidad de partículas cargadas es muy alta. Entre mayor sea el coeficiente de absorción, más elevada será la temperatura del material evaporado.

(c) **interacción plasma-sustrato**, como etapa final en el proceso de ablación láser, la interacción del plasma con el sustrato genera una de las condiciones necesarias para lograr el depósito del material evaporado sobre el sustrato.

### II.1.2 Características del sistema de crecimiento

Para llevar a cabo el depósito de las nanopartículas mediante la técnica de ablación láser y posteriormente caracterizarlas de manera *in situ* empleando la espectroscopía de electrones fotoemitidos, se utilizó un equipo Riber LDM-32 (ver figura 2). Este equipo cuenta con tres cámaras en ultra alto vacío: introducción, crecimiento y análisis, las tres se encuentran interconectadas entre sí y a la vez aisladas por medio de válvulas de compuerta. El sistema de vacío en el equipo consta de una bomba mecánica, una bomba turbomolecular y cada cámara cuenta con una bomba iónica equipada con una bomba sublimadora de titanio y un medidor de vacío. Para manipular las muestras que se introducen al equipo se cuenta con un sistema de barras acopladas magnéticamente que permiten realizar transferencias *in vacuo* al terminar los procesos de depósito y análisis. Cada una de las cámaras que componen al equipo, puede considerarse un sistema independiente, al igual que el láser que se utiliza. A continuación se hará una breve descripción de las cámaras del equipo Riber LDM 32.

**Cámara de introducción:** en esta cámara se introducen o desalojan los blancos y sustratos, para realizar depósitos o muestras para ser analizadas. Por lo tanto, es la única cámara que está en contacto con el ambiente durante el proceso de introducción. Esta cámara tiene un puerto de entrada que permite la introducción de las muestras y un puerto que permite realizar un vacío previo. El prevacío se logra por medio de una bomba turbomolecular que permite alcanzar una presión de  $10^{-5}$  Torr, al llegar a esta presión entra en operación una bomba iónica, hasta alcanzar una presión del orden de  $10^{-8}$  Torr. La cámara cuenta con un manipulador de dos posiciones para los portamuestras y también

cuenta con una barra magnética que se utiliza para transportar muestras de la cámara de introducción a la cámara de crecimiento. Con este arreglo es posible la introducción de tres portamuestras a la vez, dos en el manipulador y uno en el brazo magnético.



**Figura 2:** Fotografía del equipo Riber LDM 32 utilizado en este trabajo.

**Cámara de crecimiento:** en esta cámara se llevan a cabo los depósitos por medio de la técnica de ablación láser, los pulsos son introducidos a esta cámara a través de una ventana de cuarzo fundido, que es transparente a la región UV. La presión de esta cámara es menor a  $10^{-9}$  Torr. Cuenta con un manipulador en el que se coloca el sustrato sobre el cual se realizará el depósito, este manipulador está equipado con un sistema de rotación para lograr una mayor homogeneidad del depósito. La distancia blanco-sustrato puede ser ajustada en un intervalo de 5 a 15 cm. Los blancos pueden ser montados en un manipulador tipo revólver con capacidad para cuatro blancos que pueden ser alternados motorizadamente. Esto permite un intercambio de blanco en el momento del depósito. También se cuenta con dos ventanas de cuarzo fundido apuntando hacia el sustrato que permiten la adaptación de un elipsómetro.

**Cámara de análisis:** en esta cámara se realizan los análisis de manera *in situ* de las películas depositadas. Los análisis consisten en estudios de las muestras mediante la espectroscopía de electrones Auger, la espectroscopía de fotoemisión de rayos X y la espectroscopía de pérdidas de energía de electrones reflejados (conocida por las siglas en inglés REELS, *Reflexion Electron Energy Loss Spectroscopy*). Esta cámara se encuentra equipada con un cañón de iones de Argón de bombeo diferencial, un manipulador de muestras con dos posiciones, una de ellas cuenta con un calefactor que permite calentamientos hasta de 1200 °C. Esta cámara tiene la segunda barra magnética que permite el traslado de las muestras entre la cámara de análisis y la cámara de introducción. La cámara tiene una presión base del orden de  $10^{-10}$  Torr. Para realizar las espectroscopías AES y REELS, la cámara cuenta con un cañón de electrones en el intervalo de energías de 300 a 10,000 eV. Para realizar los estudios de XPS se cuenta con una fuente de rayos X de doble ánodo, uno de aluminio y el otro de magnesio, cuyas radiaciones provienen de las transiciones  $K\alpha$  del Al y del Mg. Del ánodo de Al se obtienen fotones con una energía de 1486.6 eV y un ancho de línea de 0.85 eV y para el ánodo de Mg se obtienen fotones con una energía de 1253.6 eV y un ancho de línea de 0.7 eV. Otro componente de esta cámara es el analizador de electrones marca CAMECA, modelo MAC-3. La óptica electrónica en este analizador es del tipo híbrido, es decir, realiza la discriminación en energía de los electrones en dos etapas, cada una basándose en un proceso físico distinto. La primera etapa consiste en un sistema de lentes retardadoras de entrada que crean una imagen del punto fuente en la apertura de entrada de la parte discriminadora. Esta etapa hace que la posición de la muestra no sea crítica, como es el caso de otros tipos de analizadores. La segunda etapa utiliza un cilindro dispersor de energía de los electrones transmitidos. Esta configuración de dos etapas permite alcanzar resoluciones comparables con las obtenidas por un analizador cilíndrico de paso doble, con la ventaja de que el enfoque del analizador con la muestra puede ser logrado electrónicamente. Con estas características el analizador puede ser utilizado en los estudios de AES, XPS y REELS. Para una descripción detallada de cada cámara y del láser se pueden consultar las siguientes referencias: De la Cruz Hernández, 2001 y Soto Herrera, 1999.



## II.2 Análisis químico elemental

### II.2.1 Espectroscopía de electrones fotoemitidos

La espectroscopía de electrones fotoemitidos está basada en el efecto fotoeléctrico, en el que un fotón de rayos X con energía  $h\nu$  incide sobre un material, interactuando de forma directa con un electrón de un nivel de energía interno de uno de los átomos que componen el material. Si el electrón adquiere la energía  $h\nu$  suficiente para vencer la energía de amarre y salir del átomo con una energía cinética  $KE$ , se dice que ocurre la fotoemisión. Este proceso es ilustrado en la figura 3.

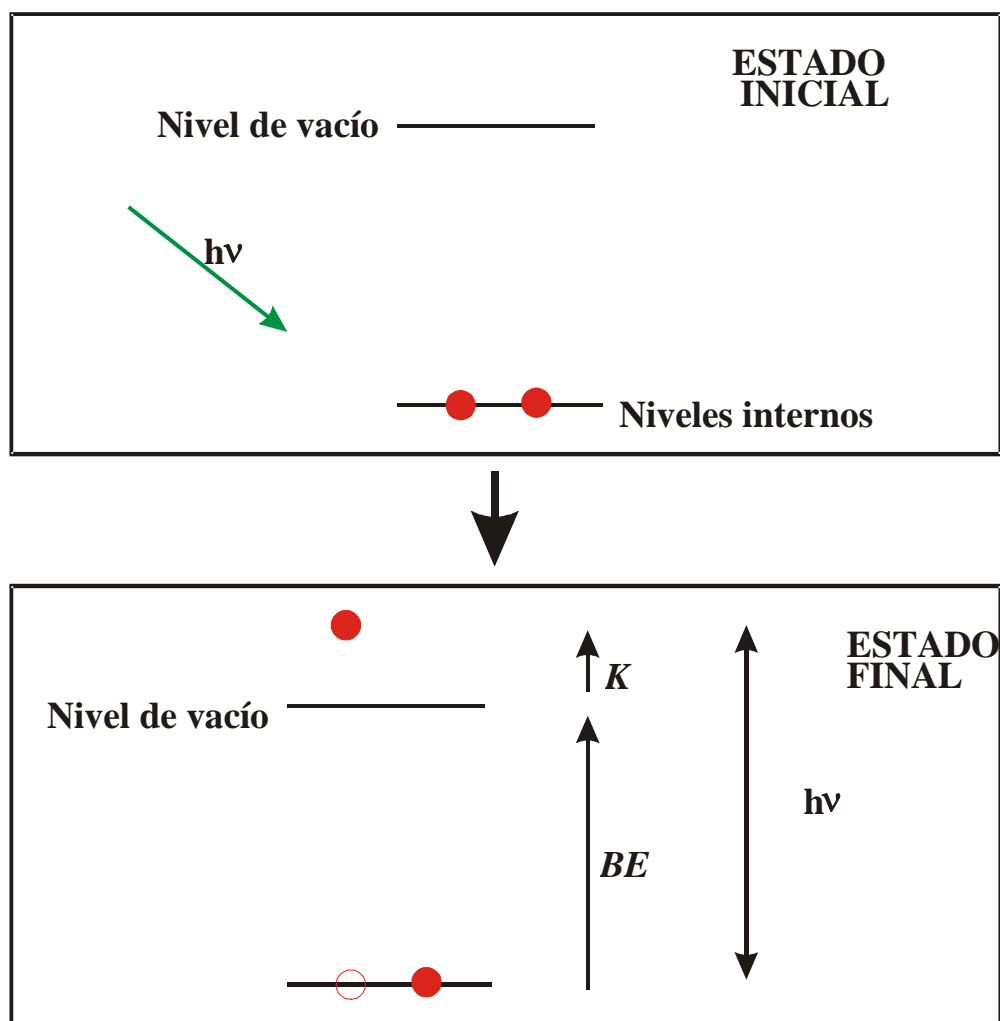
Esta fotoemisión cumple con la relación de Einstein para el efecto fotoeléctrico:

$$KE = h\nu - BE \quad (1)$$

donde  $KE$  es la energía cinética del electrón que sale del átomo como producto de la fotoemisión,  $h$  es la constante de Planck ( $h = 6.63 \times 10^{-34}$  J s),  $\nu$  es la frecuencia del fotón de rayos X incidentes y  $BE$  es la energía de enlace del electrón.

Debido a que el camino libre medio de los electrones en los sólidos es muy pequeño, los electrones detectados en los picos de fotoemisión de XPS se originan solamente en las últimas capas atómicas (una profundidad del orden de decenas de Ångstrom), que son los que constituyen la superficie. Esto implica que XPS es una técnica sensible para el análisis químico superficial (De la Cruz Hernández, 2001).

Los espectros de XPS se forman a partir de la intensidad o cantidad de fotoelectrones detectados en función de la energía cinética. Debido a que los niveles de energía internos de un átomo están cuantizados, los fotoelectrones tienen una distribución de energía cinética que consiste en una serie de bandas discretas que reflejan la distribución o estructura electrónica de los átomos en la muestra. Con los resultados de estos espectros, es posible hacer una cuantificación de los elementos en la muestra analizada utilizando el área o la altura de los picos, junto al factor de sensibilidad correspondiente a las señales del material analizado (De la Cruz Hernández, 2001), estos valores se sustituyen en la ecuación (2) para obtener la concentración de los elementos presentes en el material.



**Figura 3:** Esquema del proceso de fotoemisión de electrones en XPS.

La concentración atómica,  $C_x$ , para un elemento  $x$  expresada en porcentaje atómico, se calcula de la siguiente manera:

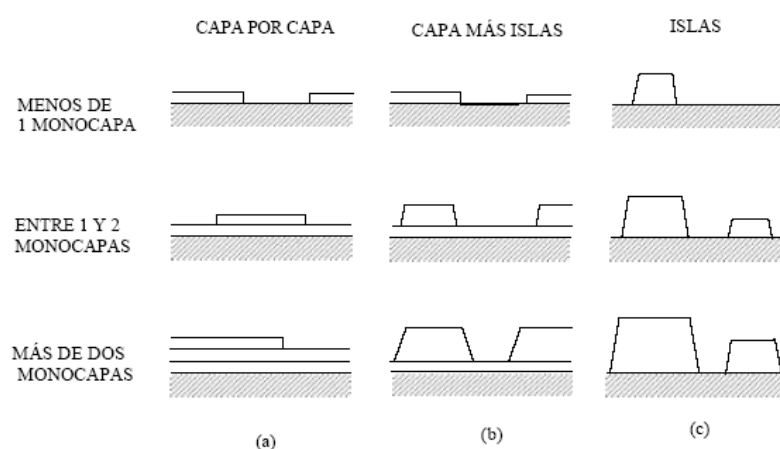
$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum_{j=1}^n I_j/S_j} \times 100\% \quad (2)$$

donde,  $j$  varía sobre todos los elementos que componen la muestra,  $I_x$  es la intensidad del elemento  $x$  en la muestra, el cual se toma como el área bajo la curva del pico asociado a la señal del elemento  $x$ ,  $S_x$  es la sensibilidad del elemento  $x$ .

## II.3 Análisis morfológico

### II.3.1 Primeras etapas de crecimiento

Típicamente hay tres formas de crecimiento en una película delgada: crecimiento de capa por capa (o Frank-van der Merve, FM), crecimiento por islas (o Vollmer-Weber, VW) y crecimiento por capa más islas (o Stransky-Krastanov, SK). Un esquema de estos modos de crecimiento se muestra en la figura 4.



**Figura 4:** Representación esquemática de los tres modos de crecimiento más importantes para diferentes recubrimientos: (a) crecimiento capa por capa (Frank-von der Merve), (b) crecimiento capa más islas (Stranski-Krastanov) y (c) crecimiento por islas (Vollmer Weber).

En el modo de crecimiento capa por capa, la interacción entre el sustrato y los átomos de la capa que se está depositando es más fuerte que entre los átomos vecinos de la capa. Cada nueva capa inicia su crecimiento solamente cuando la última capa ha sido completamente depositada. El caso opuesto es cuando la interacción entre los átomos vecinos de la película es más fuerte que la interacción entre el sustrato y los átomos de la película, produciendo de esta forma un crecimiento por islas. En este caso, las islas se componen por un conjunto de átomos del material depositado. El crecimiento de capas más islas es el caso intermedio, después de la formación de una o varias capas completas, ocurre una formación por islas. Una de las formas de estudiar estos tipos de crecimiento es por medio de la caracterización *in situ* por XPS.

### **II.3.2 Metodología de Tougaard**

Es muy importante contar con un método confiable que permita realizar un análisis de composición química en la superficie de nuevos materiales. Las técnicas más utilizadas han sido la espectroscopia de electrones Auger y la espectroscopia de electrones fotoemitidos. Al realizar un análisis por medio de alguna de estas técnicas, es necesario considerar varios factores importantes como la sección transversal de fotoionización, el camino libre medio inelástico (IMFP) de los electrones en un sólido y la dispersión elástica de electrones.

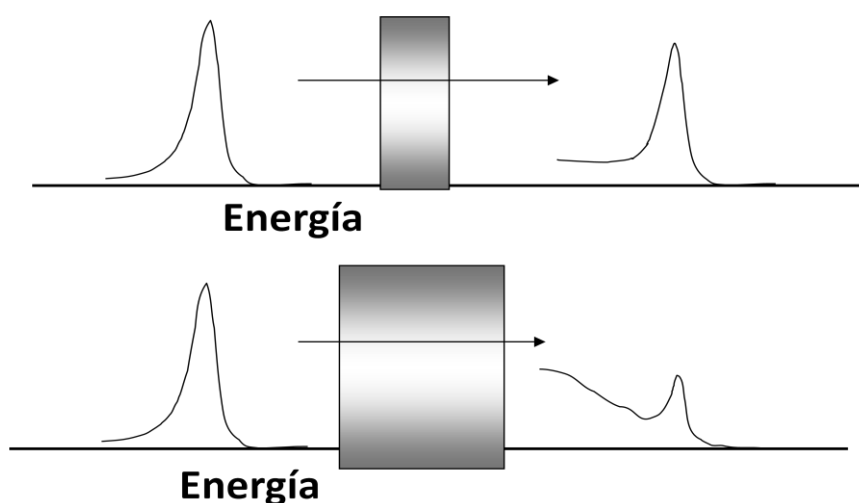
En el caso de XPS, el error más común al cuantificar se comete al ignorar el perfil de concentración atómica de donde procede la señal de análisis. Considerando este detalle, Tougaard ha desarrollado un método práctico con el que se puede determinar y estudiar el estado morfológico de la superficie. Esta metodología permite hacer monitoreos de las muestras cuando son sometidas a un tratamiento térmico o químico, alcanzando resultados con resolución del orden de angstroms que son las longitudes típicas de los caminos libres medios inelásticos de los electrones que generan la señal XPS de análisis. Así la técnica de Tougaard, se identifica como un método no-destructivo que puede ser aplicado para estudiar los mecanismos de crecimiento o problemas de interdifusión entre perfiles de concentración.

#### **II.3.2.1 Error típico durante el análisis de un espectro XPS**

Al realizar una cuantificación en un espectro de XPS, regularmente se desaprovecha información presente en la señal (forma del pico) asociada con la morfología de la superficie analizada, ya que sólo se considera la intensidad neta de la señal seleccionada para el análisis (área bajo la curva), suponiendo que proviene de un perfil de concentración atómica homogéneo (partiendo desde una profundidad de unos cuantos nanómetros hasta la misma superficie). Sin embargo, lo más común es que las superficies analizadas sean medios no homogéneos, principalmente en la región de análisis en la que actúa XPS (profundidades de unos cuantos nanómetros). La posibilidad de realizar un estudio o modelado de la morfología presente en la superficie analizada por XPS, radica en el hecho de que las señales son una colección de electrones que se desplazan a través del material y

la trayectoria seguida por los electrones está expuesta a interacciones inelásticas (pérdidas de energía) relacionadas de manera directa con la morfología de la superficie. Lo anterior se muestra de manera esquemática en la figura 5, donde se tiene una señal típica de un espectro de energía y la manera en que es modificada por efecto de la región de análisis.

De la figura 5, podemos resumir que los electrones al viajar pequeñas distancias a través del sólido tienen una pérdida de energía mínima y la forma de su señal cambia ligeramente, sin embargo los electrones que recorren una mayor distancia (que vienen de una mayor profundidad del sólido) presentan una clara modificación en la forma del pico.

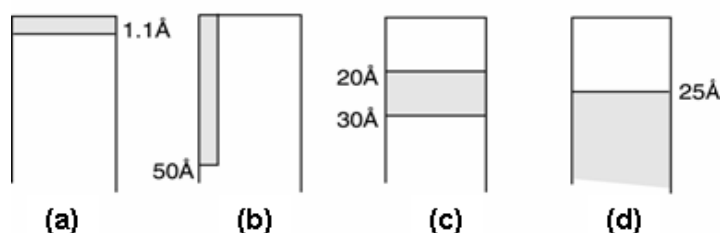


**Figura 5:** Esquema del efecto directo que produce la región de análisis de una muestra sobre una señal de XPS.

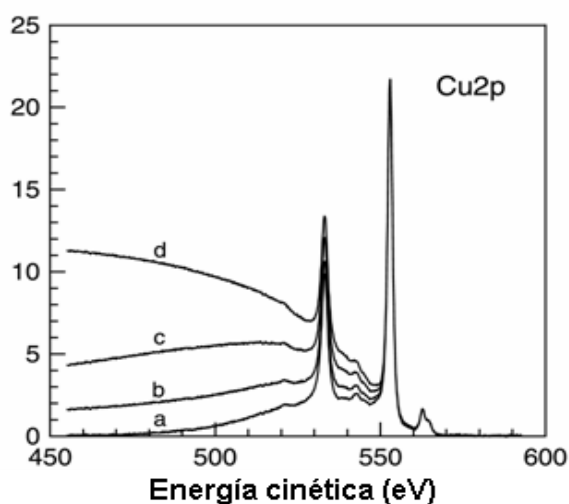
Otro ejemplo en el que se desaprovecha el potencial de XPS para realizar un estudio morfológico se ilustra en la figura 6, donde se tiene una muestra de cobre sobre una matriz de oro y las señales  $\text{Cu}_{2p}$  de XPS procedentes de cuatro morfologías diferentes. Sin embargo, las cuatro intensidades son idénticas, a pesar de la marcada diferencia entre las cuatro morfologías.

Debido a lo anterior se puede asentar que la forma de la región de energía previa a un pico XPS (cola), está asociada directamente con la manera en que se encuentran distribuidos los elementos que conforman la superficie de la muestra (perfil de concentración atómica). Entonces, se vuelve congruente el hecho de poder determinar la

morfología de una superficie analizada por XPS, al seleccionar un pico y examinar su forma en un intervalo de  $\sim 100$  eV antes de la señal principal (pico elástico), ya que en esta región ocurren las interacciones inelásticas relacionadas con la señal.



**Morfologías que producen una misma intensidad en XPS**



**Figura 6:** (a) Material depositado completamente en la superficie, por lo tanto, los electrones presentan poca pérdida de energía al ser analizados, ya que recorren una distancia muy corta a través del sólido antes de ser detectados. (b) Si el material depositado representa una pequeña fracción de la superficie, entonces la mayoría de los electrones analizados presentan pérdida de energía ya que recorren una gran distancia a través del sólido antes de alcanzar el detector, este fenómeno se manifiesta como un aumento de intensidad en el lado de menor energía del pico. (c) En una capa de material enterrado, todos los electrones viajan entre 20 y 30 Å a través del sólido antes de alcanzar la superficie y las pérdidas de energía se presentan como un aumento de intensidad en el lado de menor energía del pico. (d) Cuando el material depositado es cubierto por otro material con grosor aproximado a 25 Å, los electrones analizados viajan a través de dos medios diferentes y su pérdida de energía es mayor, de tal forma que el aumento en la intensidad de la región de menor energía se manifiesta entre 50 y 100 eV.

### II.3.2.2 Aspectos básicos de la caracterización morfológica utilizando XPS

Si la densidad de flujo de fotoelectrones excitados procedentes de un átomo con energía  $E_0$  dentro de un ángulo sólido  $\Omega$ , es denotada por  $F(E_0, \Omega)$  y el perfil de concentración atómica a una profundidad  $x$  es  $f(x)$ , entonces, un espectro de electrones fotoemitidos estará compuesto por:

$$J(E, \Omega) = \int dE_0 F(E_0, \Omega) \int f(x) G(E_0, x/\cos\theta; E) dx \quad (3)$$

Donde  $\theta$  es el ángulo de emisión con respecto a la normal de la superficie. La función  $G$ , corresponde a la distribución de energía de un electrón como una función de la longitud de camino recorrida a través del sólido ( $x/\cos\theta$ ). La pérdida de energía total de un electrón al transportarse a través de un sólido es determinada por la sección de interacciones inelásticas y la longitud del camino viajado. Por otro lado, los eventos de dispersión múltiple son muy importantes, pues típicamente en los espectros de energía se presenta la contribución de electrones que han viajado distancias equivalentes a un múltiplo del camino libre medio inelástico. Denotaremos por medio de  $K(E, T)$  a la sección eficaz de interacciones inelásticas, de tal forma que  $K(E, T)dRdT$  representa a la probabilidad de que un electrón de energía  $E$  pierda energía en el intervalo  $[T, T + dT]$  después de haber recorrido una longitud de camino  $dR$  a través del sólido.

Para un espectro de energía donde la pérdida de energía total es pequeña comparada con la energía primaria de los electrones,  $K(E, T) \cong K(T)$  será independiente de  $E$ . Entonces el efecto de la múltiple dispersión tendrá solución y el espectro de electrones emitidos será:

$$J(E, \Omega) = \int dE_0 F(E_0, \Omega) \int ds e^{-i2\pi(E-E_0)s} \int dx f(x) e^{-x\Sigma(s)/\cos\theta} \quad (4)$$

con

$$\Sigma(s) = \frac{1}{\lambda_i} - \int_0^\infty K(T) e^{-isT} dT \quad (5)$$

donde  $\lambda_i$  es la longitud del camino libre medio inelástico, y  $\Sigma(s)$  es una función asociada a la distribución de energía obtenida al realizar su transformada de Fourier.

### II.3.2.3 Sección eficaz de interacciones inelásticas

La sección eficaz de interacciones inelásticas  $K(T)$  puede ser descrita por medio de una fórmula universal que ha sido propuesta por Tougaard S., (1997) y validada para distintos materiales. Dependiendo del tipo de material, dicha fórmula universal puede estar en función de dos o tres parámetros. Sin embargo, lo más recomendable es obtener una sección eficaz de interacciones inelásticas propia de cada experimento que se realice. El procedimiento para obtener dicha  $K(T)$ , es a partir de un espectro de REELS tomado sobre una muestra homogénea. La muestra debe ser lo suficientemente gruesa para que no haya información del sustrato en los espectros de REELS. Una vez obtenido el espectro REELS de la muestra se elimina el pico elástico y se realiza una deconvolución de las dispersiones múltiples a partir del siguiente algoritmo (Tougaard S., y Chorkendorff I., 1987):

$$\frac{\lambda L}{\lambda + L} K(E_0 - E_i) = \frac{j_l(E_i) - \sum_{m=1}^{i-1} \frac{\lambda L}{\lambda + L} K(E_0 - E_{i-m}) j_l(E_m) \Delta E}{j_l(E_0) \Delta E} \quad (6)$$

donde:  $j_l(E_0) \Delta E = A_p$  (área del pico elástico)

### II.3.2.4 Remoción de la radiación de fondo (Background)

La forma exacta en una región de 5 a 30 eV por debajo de la energía cinética de la señal principal de un pico en un espectro XPS es muy compleja. Esto se debe al ambiente químico local de la muestra, los tipos de enlace presentes, los plasmones de volumen y superficie, tiempos de vida prolongados de las transiciones y las excitaciones intrínsecas en el proceso de fotoemisión, pues de alguna manera todos estos factores colaboran en la forma del pico. Por lo tanto, al analizar el espectro de una muestra en particular y seleccionar una señal de estudio, lo primero será remover la contribución de la radiación de fondo en el espectro y en consecuencia se tendrá una intensidad nula a partir de la señal principal hasta  $\sim 30\text{eV}$  (región de las interacciones inelásticas) antes de ser alcanzada la siguiente señal dentro del espectro. Por lo tanto, la densidad de flujo de fotoelectrones  $F(E, \Omega)$ , será la principal señal del espectro. Entonces, si de antemano conociéramos  $F(E, \Omega)$  de manera exacta de una muestra patrón producida con las mismas condiciones



experimentales, se tomaría como parámetro de comparación y al provocar la coincidencia de intensidades entre las  $F(E, \Omega)$  de la muestra patrón y la muestra de análisis, tendremos una razón concluyente para poder estimar la función  $f(x)$ , que define al perfil de concentración atómica asociado con la muestra analizada. Debido a lo anterior, en 1998, Tougaard, desarrolló un método para determinar la  $F(E, \Omega)$  a partir de un espectro XPS, considerando diferentes situaciones dependientes del tipo de perfil de concentración atómica analizado. Por medio del procedimiento matemático basado en transformadas discretas de Fourier, presentado en el trabajo de Tougaard y Hansen, en 1989, la ecuación (4) puede ser transformada en la siguiente expresión:

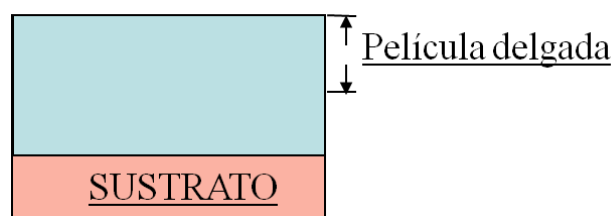
$$F(E, \Omega) = \frac{1}{P_1} \left[ J(E, \Omega) - \int dE' J(E, \Omega) \int ds \exp[i2\pi s(E' - E)] \left(1 - \frac{P_1}{P(s)}\right) \right] \quad (7)$$

donde:

$$P(s) = \int dx f(x) \exp\left(-\frac{x}{\cos \theta} \Sigma(s)\right) \quad (8)$$

$$P_1 = \int dx f(x) \exp\left(-\frac{x}{\lambda_i \cos \theta}\right) \quad (9)$$

Como primer ejemplo a estudiar, veamos el caso de una muestra de un elemento puro depositado lo suficientemente grueso que permita considerarla como muestra homogénea en toda la región de análisis de XPS (figura 7).



**Figura 7:** Esquema que representa una película delgada homogénea sobre un sustrato.

Para el caso de la muestra homogénea tenemos que:

$$f(x) = c, \quad P_1 = c\lambda \cos \theta \quad \text{y} \quad P(s) = c \cos \theta / (\Sigma(s))$$

por lo tanto:

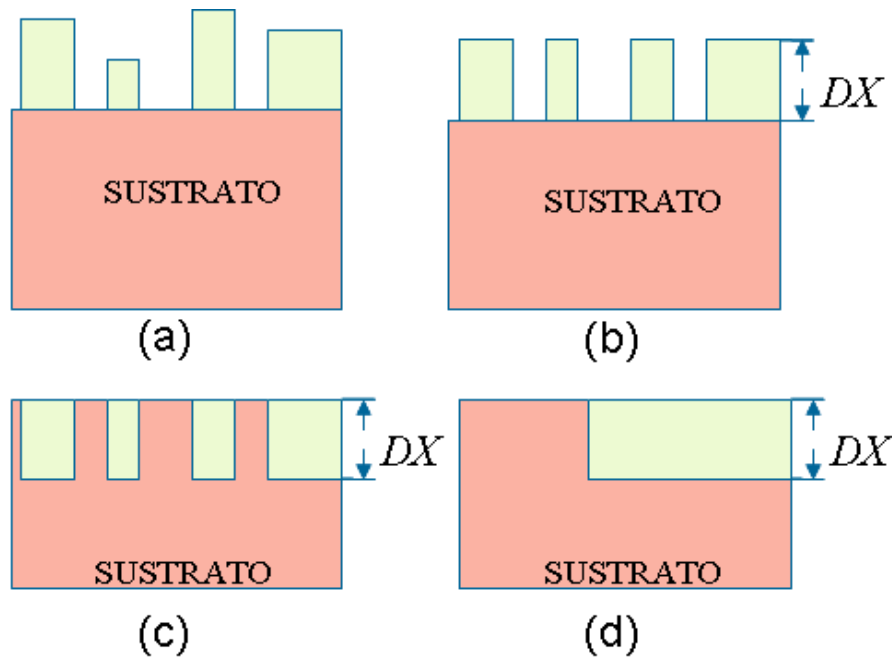
$$F(E, \Omega) = \frac{1}{c\lambda \cos \theta} \left[ J(E, \Omega) - \lambda \int_E^{\infty} dE' J(E', \Omega) K(E' - E) \right] \quad (10)$$

Entonces, la ecuación (10) representara al  $F(E, \Omega)$  de una muestra homogénea procedente de la deconvolución de su espectro XPS tomado y del conocimiento de la  $K(E)$  determinada previamente utilizando la ecuación (6), después de haber adquirido un espectro REELS de la muestra. Por lo tanto, una vez establecido el  $F(E, \Omega)$  que será referencia de un experimento, se podrán determinar y predecir los perfiles de concentración atómica ( $f(x)$ ) en las otras muestras realizadas en el experimento. En otras palabras, se podrá estimar la morfología en la superficie de las muestras analizadas por XPS en un experimento.

Por otro lado, cabe mencionar que la ecuación (10) es conocida como la rutina de substracción de background por Tougaard y es muy utilizada para los análisis cuantitativos que se realizan en los programas de cómputo para el análisis de superficies por XPS, con la finalidad de remover la señal asociada a las pérdidas de energías presentes en los espectros XPS.

Otro caso a estudiar es el de muestras formadas por nanopartículas, para este tipo de muestra (figura 8(a)), se consideran las siguientes aproximaciones:

- (1) Las nanopartículas tienen una altura promedio, que llamaremos  $DX$  (figura 8(b)).
- (2) Como la distancia del analizador a la muestra es muy grande comparada con las alturas de las nanopartículas, la distribución atómica puede ser aproximada de la forma mostrada en la figura 8(c).
- (3) Las nanopartículas se pueden agrupar de tal forma que la fracción recubierta por la superficie ( $f_i$ ) puede ser expresada con un valor entre 0 y 1 (figura 8(d)), donde el 0 indica que no hay nanopartículas en la superficie y el 1 indicará que se tiene una superficie cubierta completamente por una capa de material de grosor  $DX$ .



**Figura 8:** (a) Representación de las nanopartículas en la superficie del sustrato, (b) aproximación de las alturas de las nanopartículas a una altura promedio  $DX$ , (c) aproximación de la señal de las nanopartículas detectadas por el analizador, (d) agrupamiento de las nanopartículas que representan la fracción recubierta del sustrato.

Ahora el problema se podrá solucionar de dos maneras diferentes, la primera es que se estudie la señal proveniente de las nanopartículas, en este caso el perfil de concentración atómica será de la forma:

$$f(x) = \begin{cases} cf_1 & \text{para } 0 < x < DX \\ 0 & \text{para } DX < x < \infty \end{cases} \quad (11)$$

El segundo caso es donde se estudia la señal proveniente del sustrato, donde el perfil de concentración atómica está dado por:

$$f(x) = \begin{cases} c(1-f_1) & \text{para } 0 < x < DX \\ c & \text{para } DX < x < \infty \end{cases} \quad (12)$$

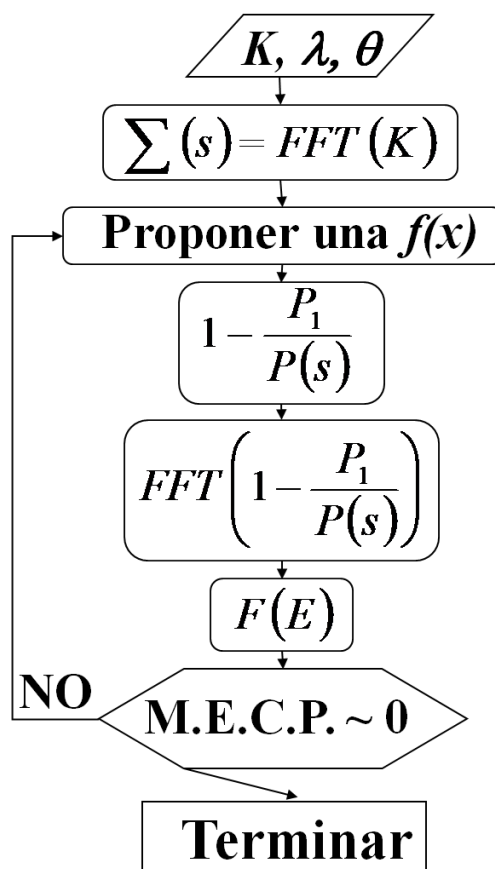
En el primer caso, la solución para  $P_I$  y  $P(s)$  (ecuaciones 8 y 9) son las siguientes:

$$P_I = c \cdot \lambda \cdot f_1 \cdot \cos \theta \left( 1 - \exp \left( - \frac{DX}{\lambda \cos \theta} \right) \right) \quad (13)$$

$$P(s) = c \cdot f_1 \cdot \frac{\cos \theta}{\sum(s)} \left( 1 - \exp \left( - \frac{DX \sum(s)}{\cos \theta} \right) \right) \quad (14)$$

Una vez obtenidas las ecuaciones (13) y (14), además de la función  $F(E, \Omega)$  de referencia, será posible estimar y predecir el perfil de concentración atómica en las muestras de nanopartículas realizadas en el mismo experimento, al obtener la mejor aproximación entre las funciones  $F(E, \Omega)$  de la muestra con nanopartículas y de la muestra de referencia. Además, el análisis cuantitativo de las muestras será de mayor precisión una vez obtenida la  $F(E, \Omega)$  del mejor ajuste entre la muestra analizada y la muestra de referencia.

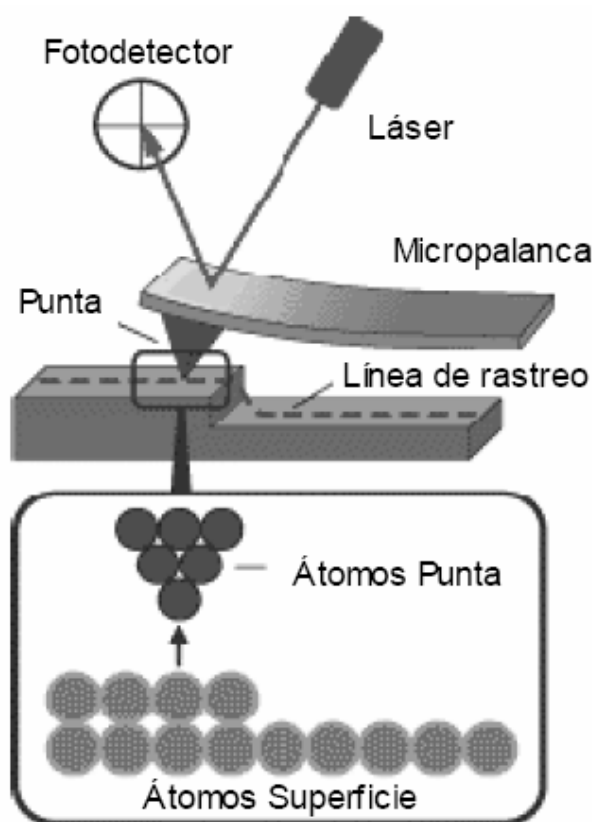
Es importante resaltar que el potencial del análisis de superficies con este procedimiento depende de la existencia de marcados cambios en altura y forma en la región de interacciones inelásticas, ya que la incertidumbre en esta metodología aumenta al disminuir la cantidad de material depositado, pues al tener depósitos con grosores de angstroms se tendrán valores comparables a los caminos libres medios inelásticos que en este caso son la escala de referencia (Tougaard, 1998). Por último en la figura 9, se presenta un diagrama que resume la secuencia de pasos a seguir cuando se lleva a cabo el estudio cuantitativo o cualitativo de una muestra analizada por XPS utilizando la metodología descrita por Tougaard. Donde  $\lambda$  es el camino libre medio inelástico (también conocido por sus siglas en inglés como IMFP, *Inelastic Mean Free Path*) de los electrones que provengan de la señal de interés. Cabe señalar que los IMFP's utilizados en este trabajo son determinados por medio de un formalismo matemático conocido como ecuación TPP-2M (esta ecuación es etiquetada con referencia a las iniciales de los apellidos de sus autores: Tanuma, Powell y Penn), reportado en el trabajo de Tanuma, Powell y Penn, (1994).



**Figura 9:** Diagrama secuencial de los pasos realizados para analizar un espectro XPS a través de la metodología desarrollada por Tougaard.

### II.3.3 Microscopio de fuerza atómica

El microscopio de fuerza atómica se desarrolló como respuesta a la necesidad de explorar superficies no conductoras, que no son medibles mediante el microscopio de efecto túnel (conocido como STM por sus siglas en inglés, *Scanning Tunnel Microscopy*). En este caso, como sonda se utiliza una punta con forma piramidal y tamaño nanométrico colocada en el extremo de una micropalanca. Para monitorear el movimiento vertical de la punta a lo largo de su barrido, se hace incidir sobre la micropalanca un haz láser, cuyo reflejo es enviado a un fotodiodo, dividido en cuatro segmentos (figura 10).



**Figura 10:** Esquema de un microscopio de fuerza atómica.

Uno de los modos de operación de este microscopio es el modo de contacto. En este modo la punta se acerca a la muestra hasta alcanzar una deflexión en la micropalanca (abajo si la fuerza es atractiva y hacia arriba si es repulsiva), mientras que las fuerzas de

fricción laterales provocan una torsión de la misma. Los cambios de relieve en la muestra se detectan porque producen cambios en la deflexión de la micropalanca y por ende cambios en el punto de incidencia del haz láser sobre el fotodiodo, reflejado por la micropalanca. Durante el barrido la distancia entre la punta y la muestra se mantiene constante mediante un sistema de retroalimentación, de modo que la imagen topográfica se obtiene registrando el voltaje aplicado al piezoeléctrico para mantener la deflexión constante. La resolución del AFM depende fuertemente del piezoeléctrico y de la superficie que se mide, en superficies suficientemente planas se pueden alcanzar resoluciones atómicas. En los trabajos de Binnig, *et al.*, (1986) y el de Martin, *et al.*, (1987) pueden consultarse más detalles del funcionamiento de un AFM.

Las imágenes mostradas en esta tesis se obtuvieron utilizando puntas comerciales de nitruro de silicio y operando el microscopio en el modo de contacto. Las puntas presentaron una constante de fuerza de 0.3 N/m y un radio de curvatura de 10 nm.

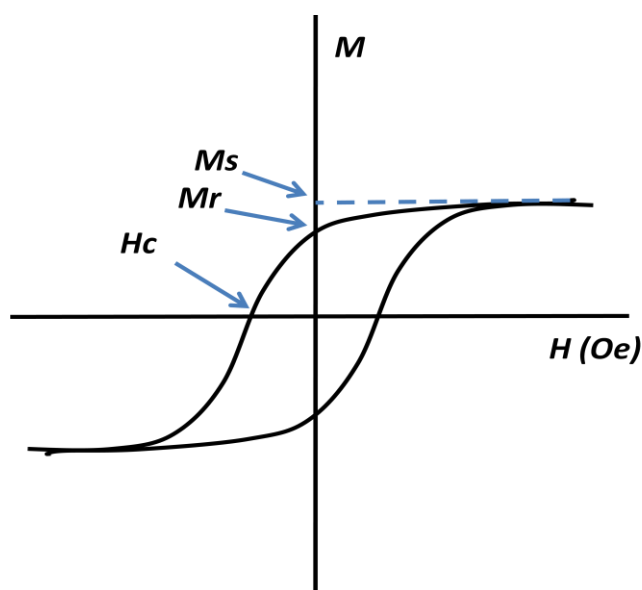
## II.4 Análisis magnético

Un material ferromagnético está seccionado en regiones que cuentan con una magnetización espontánea y en direcciones aleatorias, por lo tanto la magnetización total del material será nula, ya que de esta forma se minimiza la energía magnetostática del sistema. Estas regiones se conocen como dominios magnéticos y sus tamaños promedio son del orden de  $10^{-9}$  hasta  $10^{-18}$  m<sup>3</sup> (mas detalle en apéndice A).

La manera de establecer el carácter magnético de un material es aplicándole un campo magnético externo ( $H$ ) de manera gradual, con la intención de redireccionar los dominios magnéticos del material hasta lograr que la magnetización del material alcance la saturación ( $M_s$ ); esto se logra cuando todos los dominios magnéticos del material están orientados en la misma dirección que el campo magnético externo. Una vez alcanzada la  $M_s$ , se reduce el campo externo y la magnetización también disminuye, pero generalmente no regresa a la magnetización nula a pesar de que el campo magnético se ha dejado de aplicar ( $H=0$ ), sino que la muestra conserva algo de magnetización que es conocida como magnetización remanente ( $M_r$ ). Este comportamiento irreversible de la magnetización se denomina histéresis. Ahora bien, si se vuelve a aplicar un campo magnético pero en sentido

contrario, la  $M_r$  que adquirió la muestra comenzará a disminuir hasta que se anule. A la cantidad de campo magnético requerida para anular la  $M_r$  del material se le llama campo coercitivo intrínseco ( $H_c$ ). Ahora bien, si se continúa aumentando el campo en sentido negativo se alcanzará de nueva cuenta la magnetización de saturación pero en sentido contrario a la obtenida al aplicar un campo positivo. Entonces, si se repite la saturación en magnetización de la muestra en ambos sentidos se obtendrá el llamado ciclo de histéresis del material (figura 11). El área encerrada por el ciclo corresponde a la energía disipada por el material en forma de calor en el proceso cíclico de magnetización al que ha sido sometido.

La caracterización magnética de los materiales se puede realizar a través de técnicas basadas en efectos magneto-ópticos, como lo son el efecto Faraday (en transmisión) y el efecto Kerr (en reflexión). Estas dos técnicas son las más utilizadas para caracterizar las propiedades magnéticas de depósitos de nanopartículas, como es el caso de este trabajo. A continuación se dará más detalles de estas técnicas, así como el montaje experimental utilizado para la caracterización magnética basada en el efecto Kerr.



**Figura 11:** Lazo de histéresis de un material ferromagnético, en donde  $M_s$  es la magnetización de saturación,  $M_r$  es la magnetización remanente,  $H_c$  es el campo magnético coercitivo y  $H$  es el campo magnético externo.

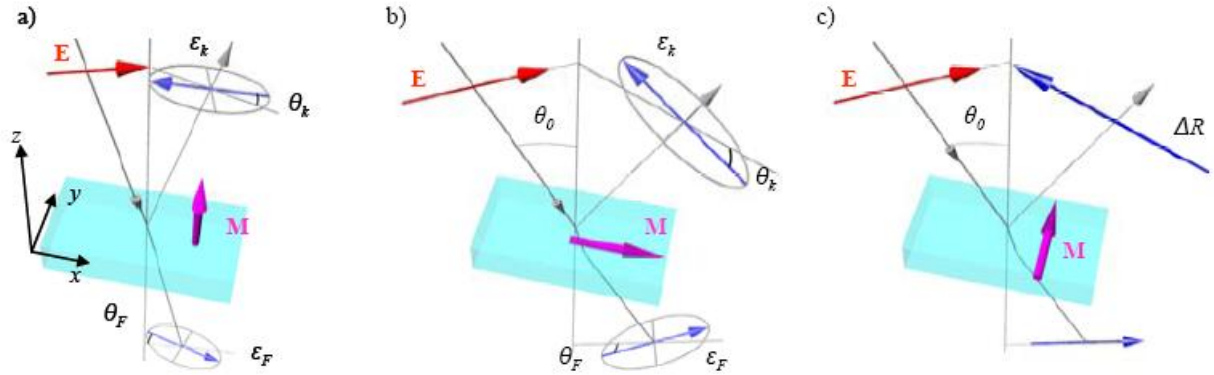


### II.4.1 Fenómenos magneto-ópticos

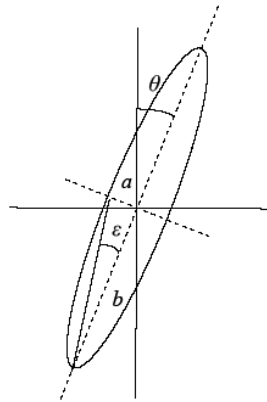
En 1846 Michael Faraday descubrió la rotación del plano de polarización de la luz al atravesar un vidrio sobre el cual se aplica un campo magnético en la dirección de propagación de la onda luminosa. Por primera vez se ponía de manifiesto experimentalmente la interacción de la radiación electromagnética con la materia imanada, o efecto magneto-óptico. El efecto Faraday, debido a su naturaleza de transmisión, sólo es observable en medios transparentes o semitransparentes. En 1877, John Kerr descubrió que la luz reflejada por las piezas polares de hierro de un electroimán también sufre una rotación en su plano de polarización. Kerr observó pequeñas rotaciones proporcionales a la magnetización y no al campo magnético aplicado. A diferencia del efecto Faraday, el efecto Kerr es observable en cualquier material magnético siempre que cuente con una superficie reflejante. Siguiendo la clasificación debida a Voigt (Hubert y Schäfer, 2000) existen tres configuraciones en las que se produce el efecto Faraday y Kerr, dependiendo de la orientación del vector magnetización relativo al plano de incidencia de la luz: configuración polar, longitudinal y transversal. A continuación se describen estas configuraciones:

- *Configuración polar*: la magnetización  $\vec{M}$  es perpendicular a la superficie del medio y se encuentra en el plano de incidencia (Figura 12(a)). En el caso del efecto Faraday la luz gira su plano de polarización un ángulo  $\theta_F$  y adquiere una pequeña elipticidad  $\varepsilon_F$ , proporcionales al espesor de la película y a su magnetización. La elipticidad se define como  $\varepsilon = \arctan(a/b)$ , donde  $a$  y  $b$  son los ejes menor y mayor respectivamente de la elipse de polarización (figura 13). En el efecto Kerr, la luz reflejada por la superficie también experimenta una rotación  $\theta_K$  y adquiere una elipticidad  $\varepsilon_K$ , ambas proporcionales únicamente a la componente perpendicular de la magnetización.

- *Configuración longitudinal*: la magnetización es paralela al medio y al plano de incidencia (figura 12 (b)). Existen dos posibles configuraciones dependiendo de la polarización de la luz incidente: luz linealmente polarizada tipo  $p$  (polarización paralela al plano de incidencia) o luz linealmente polarizada tipo  $s$  (polarización perpendicular al plano de incidencia). En ambas configuraciones, la luz reflejada es elípticamente polarizada con su plano de polarización rotado un cierto ángulo y con una cierta elipticidad.



**Figura 12:** Configuración (a) polar, (b) longitudinal y (c) transversal del efecto Faraday (en transmisión) y Kerr (en reflexión).



**Figura 13:** Elipse de polarización, en la cual se indican los ángulos de rotación  $\theta$  y elipticidad  $\varepsilon$ .

- *Configuración transversal:* en esta última configuración la magnetización está dentro del plano del medio magnético y es perpendicular al plano de incidencia de la luz (figura 12(c)). Dado que para que haya interacción magneto-óptica el campo eléctrico de la onda electromagnética debe tener una componente perpendicular a la magnetización, no existe efecto alguno para la polarización  $s$ . El efecto de la magnetización sobre la luz con polarización  $p$  consiste únicamente en una pequeña variación del coeficiente de reflexión, que se traduce en un cambio de la intensidad de la luz colectada, pero en ningún caso se observa rotación del plano de polarización o elipticidad.

## II.4.2 Efecto Kerr magneto-óptico

En esta sección determinaremos los coeficientes de Fresnel para la reflexión de la luz en la superficie de un medio magnetizado en el caso longitudinal, para cada una de las polarizaciones incidentes, perpendicular al plano de incidencia (en la dirección  $e_1$ ) y paralela al plano de incidencia (en la dirección  $e_2$ ). Mostraremos cómo aparece para cada polarización incidente una pequeña componente en la polarización ortogonal en el rayo reflejado, lo cual constituye la esencia del efecto MOKE. La mayoría de los experimentos para medir el efecto se desarrollan en el aire, por tanto, en nuestro desarrollo supondremos que el primer medio es el vacío. Los campos electromagnéticos reflejado y transmitido se relacionan con los campos incidentes a través de las condiciones de frontera, las cuales provienen de las mismas ecuaciones de Maxwell. En nuestro caso las condiciones son: la continuidad de la componente normal al plano de interface de la corriente, la continuidad de las componentes paralelas del campo eléctrico y la continuidad del campo magnético en la interface (revisar apéndice B). En forma simbólica estas condiciones se escriben como:

$$(\vec{J}_\perp)_1 = (\vec{J}_\perp)_2, \quad (\vec{E}_\parallel)_1 = (\vec{E}_\parallel)_2, \quad (\vec{B}_\parallel)_1 = (\vec{B}_\parallel)_2, \quad (\vec{B}_\perp)_1 = (\vec{B}_\perp)_2 \quad (15)$$

Las componentes de los campos magnético y de corriente se pueden escribir en función de las componentes del campo eléctrico, como el campo incidente es conocido las únicas incógnitas son las dos componentes del campo eléctrico reflejado y las dos del campo eléctrico transmitido, en total 4. Por tanto, si el sistema de ecuaciones anterior es consistente y suficiente para determinar el problema, sólo deben existir cuatro ecuaciones independientes. Se puede demostrar que las tres ecuaciones de continuidad del campo magnético son independientes y la otra ecuación independiente es la de la componente paralela del campo eléctrico a los planos de incidencia y de interface. Como las expresiones de los campos difieren para cada caso miraremos cada uno de ellos por separado.

### II.4.2.1 Efecto MOKE longitudinal

En este caso las amplitudes de los campos transmitidos se leen directamente

$$\vec{E} = E_1 \begin{pmatrix} \text{sen } \phi_0 \\ 2\beta \text{sen } \phi_0 \\ -\cos \phi_0 \end{pmatrix} + E_2 \begin{pmatrix} \beta (2 + \text{sen}^2 \phi_0) \\ -1 \\ \beta \text{sen}^2 \phi_0 \tan \phi_0 \end{pmatrix}, \quad (16)$$

$$\vec{B} = \frac{n_0}{c} E_1 \begin{pmatrix} \beta \text{sen}^2 \phi_0 \\ -1 \\ -\beta \text{sen } 2\phi_0 \tan \phi_0 \end{pmatrix} + \frac{n_0}{c} E_2 \begin{pmatrix} -\text{sen } \phi_0 \\ -\beta \text{sen } \phi_0 \\ \cos \phi_0 \end{pmatrix}. \quad (17)$$

(Más detalle del origen de las ecuaciones (16) y (17) se encuentra en el apéndice B). Las expresiones para las componentes de los rayos incidente y reflejado pueden ser escritas a partir de esas mismas expresiones haciendo  $\beta = 0$ , con el reemplazo  $\phi_0 \rightarrow \phi_1$  para los campos incidentes y  $\phi_0 \rightarrow \pi - \phi_1$  para los reflejados. De acuerdo a eso, tenemos las siguientes expresiones para las amplitudes del campo eléctrico de las ondas, incidente, reflejada y transmitida:

$$\vec{E}_i = \begin{pmatrix} E_1 \text{sen} \phi_1 \\ -E_2 \\ E_1 \cos \phi_1 \end{pmatrix}, \quad \vec{E}_r = \begin{pmatrix} E_1' \text{sen} \phi_1 \\ -E_2' \\ E_1' \cos \phi_1 \end{pmatrix}, \quad \vec{E}_t = \begin{pmatrix} E_1'' \text{sen} \phi_0 + E_2'' \beta (2 + \text{sen}^2 \phi_0) \\ 2E_1'' \beta \text{sen} \phi_0 - E_2'' \\ -E_1'' \cos \phi_0 + E_2'' \beta \text{sen}^2 \phi_0 \tan \phi_0 \end{pmatrix} \quad (18)$$

Procediendo de igual manera para los campos magnéticos:

$$\vec{B}_i = \frac{1}{c} \begin{pmatrix} -E_2 \text{sen} \phi_1 \\ -E_1 \\ E_2 \cos \phi_1 \end{pmatrix}, \quad \vec{B}_r = \frac{1}{c} \begin{pmatrix} -E_2' \text{sen} \phi_1 \\ -E_1' \\ -E_2' \cos \phi_1 \end{pmatrix}, \quad \vec{B}_t = \frac{n_0}{c} \begin{pmatrix} 2E_1'' \beta \text{sen}^2 \phi_0 - E_2'' \text{sen} \phi_0 \\ -E_1'' - E_2'' \beta \text{sen} \phi_0 \\ -E_1'' \beta \text{sen} 2\phi_0 \tan \phi_0 + E_2'' \cos \phi_0 \end{pmatrix} \quad (19)$$

Aplicando las condiciones de continuidad para las componentes en  $z$  del campo eléctrico y en  $y$  del campo magnético obtenemos la ecuación en forma matricial

$$\begin{pmatrix} -\cos \phi_1 & \cos \phi_1 \\ -1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_1' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\cos \phi_0 & \beta \text{sen}^2 \phi_0 \tan \phi_0 \\ -n_0 & -\beta n_0 \text{sen} \phi_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1'' \\ E_2'' \end{pmatrix} \quad (20)$$

Haciendo lo mismo con las componentes en  $x$  y en  $z$  del campo magnético obtenemos:

$$\begin{pmatrix} -\sin \phi_1 & -\sin \phi_1 \\ \cos \phi_1 & -\cos \phi_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_2 \\ E_2' \end{pmatrix} = n_0 \begin{pmatrix} 2\beta \sin^2 \phi_0 \tan \phi_0 & -\sin \phi_0 \\ -\beta \sin 2\phi_0 \tan \phi_0 & \cos \phi_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1'' \\ E_2'' \end{pmatrix} \quad (21)$$

Invirtiendo las matrices de la derecha para pasarlas a la izquierda y despejar  $E_1''$  y  $E_2''$  en cada ecuación, igualando estas dos expresiones para eliminar estas incógnitas nos queda la siguiente relación entre las amplitudes de los campos incidente y reflejado:

$$\begin{pmatrix} \beta(\sin 2\phi_1 - \sin 2\phi_0 \tan^2 \phi_0) & \beta(-\sin 2\phi_1 - \sin 2\phi_0 \tan^2 \phi_0) \\ \sin \alpha_{-1} \cos \alpha_1 & -\sin \alpha_{-1} \cos \alpha_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1' \\ E_1' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2\csc \phi_0 \sin \alpha_{-1} & -2\csc \phi_0 \sin \alpha_1 \\ -\beta \tan \phi_0 \sin \alpha_{-2} & -\beta \tan \phi_0 \sin \alpha_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_2 \\ E_2' \end{pmatrix}. \quad (22)$$

#### II.4.2.2 Polarización incidente paralela

Esta polarización se consigue haciendo  $E_2 = 0$  en (22). Como es de esperarse, la componente  $E_2'$  sólo tendrá contribuciones a partir del primer orden en  $\beta$ . Considerando los términos de más bajo orden se tiene para la polarización paralela al plano de incidencia de la onda reflejada

$$\frac{E_1'}{E_1} = \frac{\sin \alpha_{-1} \cos \alpha_1}{\sin \alpha_1 \cos \alpha_{-1}} = \frac{n_0^2 \cos \phi_1 - A}{n_0^2 \cos \phi_1 + A} \quad (23)$$

El campo reflejado en la polarización paralela es

$$\frac{E_2'}{E_1} = \frac{\beta \sin 2\phi_1 n_0^2}{A(A + \cos \phi_1)(n_0^2 \cos \phi_1 + A)} \quad (24)$$

La tangente del ángulo de Kerr (polarización paralela) es

$$\tan \theta_{K\parallel} = \left| \frac{E_2'}{E_1'} \right| = \left| \frac{\beta n_0^2 \sin 2\theta_1}{A(A + \cos \phi_1)(n_0^2 \cos \phi_1 - A)} \right| \quad (25)$$

### II.4.2.3 Polarización incidente perpendicular

Ahora, haciendo  $E_I = 0$  en (22) se obtiene

$$\frac{E_2'}{E_2} = \frac{\text{sen } \alpha_{-1}}{\text{sen } \alpha_1} = -\frac{A - \cos \phi_1}{A + \cos \phi_1} \quad (26)$$

el campo reflejado en la polarización perpendicular es

$$\frac{E_1'}{E_2} = \frac{-\beta \text{sen} 2\phi_1 n_0^2}{A(A + \cos \phi_1)(n_0^2 \cos \phi_1 + A)} \quad (27)$$

entonces la tangente del ángulo de Kerr (polarización perpendicular) es

$$\tan \theta_{K\perp} = \left| \frac{E_1'}{E_2'} \right| = \left| \frac{\beta n_0^2 \text{sen} 2\theta_1}{A(A - \cos \phi_1)(n_0^2 \cos \phi_1 + A)} \right| \quad (28)$$

en ambas polarizaciones se utilizaron las identidades

$$\text{sen } \alpha_{\pm 1} = \frac{\text{sen } \phi_1}{n_0} (A \pm \cos \phi_1), \quad (29)$$

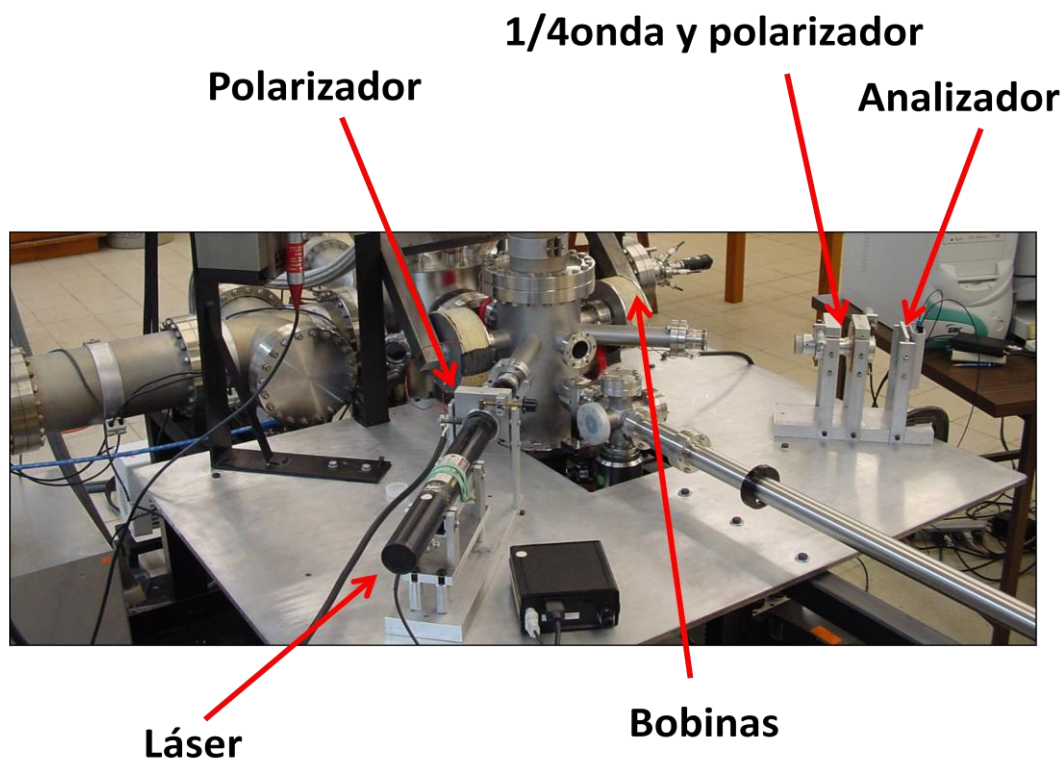
$$\text{sen } \alpha_{\pm 1} \cos \alpha_{\mp 1} = \frac{\text{sen } \phi_1}{n_0^2} (n_0^2 \cos \phi_1 \pm A), \quad (30)$$

$$A = \sqrt{n_0^2 - \text{sen}^2 \phi_1} \quad (31)$$

En resumen, encontramos que el módulo de la relación entre las dos polarizaciones del rayo reflejado es la tangente del ángulo  $\theta_K$  que ha rotado el plano de polarización y que se conoce como el ángulo de Kerr generado por la magnetización del medio analizado.

### II.4.3 Equipo de caracterización magneto-óptica

En este trabajo se utilizó un sistema MOKE en geometría longitudinal, en la cual la magnetización es paralela al plano de incidencia y paralela al plano de la luz incidente. El sistema es mostrado en la figura 14 y está compuesto por un diodo láser de He-Ne ( $\lambda=628$  nm), el haz de luz pasa a través de un polarizador, el cual define su estado de polarización. En primera instancia, es decir sin aplicar campo magnético a la muestra ( $H=0$ ), el haz de luz reflejado de la muestra pasa por un segundo polarizador tipo  $\frac{1}{4}$  de onda, con el objetivo de eliminar la contribución óptica (señal elíptica) provocada por el haz de luz al interactuar con la muestra. Posteriormente se aplica un campo magnético externo a la muestra y en consecuencia se magnetiza. Como resultado de la modificación de la muestra al interactuar con el haz de luz proveniente del láser, la señal reflejada por la muestra puede ser captada por el analizador. Este hecho será exclusivamente producido por efecto de la magnetización en la muestra.



**Figura 14:** Imagen del sistema de medición magneto-óptica utilizado en este trabajo.

## II.5 Procedimiento experimental

En lo relacionado a la producción de las nanopartículas, el trabajo fue dividido en dos etapas, en las que se utilizó la técnica de ablación láser. La primera etapa fue determinar las condiciones necesarias para la obtención de nanopartículas de níquel, cobalto y hierro, utilizando como parámetros de referencia la cantidad de pulsos de láser empleados y la influencia de la temperatura del sustrato en el modo de crecimiento. Para lograr esta meta se realizaron experimentos película / sustrato, conocidos en la literatura como “*the overlayer method*”. Estos experimentos consisten en tomar un espectro XPS del sustrato limpio y después depositar una cierta cantidad de material y tomar nuevamente el espectro XPS ahora del sustrato más depósito. Este procedimiento de depositar y tomar el espectro XPS es repetido hasta que no se observe la señal XPS proveniente del sustrato. Los experimentos película / sustrato, reportados en este trabajo se realizaron a temperatura ambiente y se utilizaron las siguientes cantidades de pulsos laser entre cada medición de XPS: 15 pulsos para el hierro, 20 pulsos para el cobalto y 25 pulsos para el níquel. Todos los espectros XPS obtenidos de los depósitos se utilizaron para proponer los modos de crecimiento de las nanopartículas aplicando la metodología de análisis de Tougaard planteada en la sección anterior (utilizando el programa QUASES) con el objetivo de obtener información del tamaño y recubrimiento de las nanopartículas.

En la segunda etapa, se realizó la producción y caracterización de las nanopartículas utilizando las condiciones de depósito adquiridas en los experimentos película/ sustrato. Para realizar los depósitos se utilizaron blancos de níquel, cobalto y hierro, con una pureza de 99.8%, obtenidos comercialmente en *Target Materials, Inc.* Todos los depósitos en este trabajo fueron sobre obleas de zafiro obtenidas comercialmente.

Todas las muestras producidas se recubrieron con una película ultra delgada de carbono antes de sacarlas del sistema de depósito, con el fin de evitar la contaminación del ambiente (principalmente evitar la oxidación, debido a la fuerte afinidad del oxígeno con los elementos ferromagnéticos). Previo a los depósitos de las nanopartículas en ambas etapas del trabajo, fue necesario contar con sustratos de zafiro ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) libres de contaminación ambiental, con la intención de producir nanopartículas en estado metálico y a la vez inducirles un crecimiento cristalino y ordenado al depositarse. Para lograr esta



meta, todos los sustratos utilizados fueron sometidos a una rutina de limpieza. El método utilizado para la limpieza consistió en hacer una débil ablación sobre la superficie del sustrato (Cruz, *et al.*, 2004). Las condiciones de operación del láser (400 mJ de potencia y 2 Hz de frecuencia) se mantuvieron constantes durante los experimentos, así como el enfoque del haz de láser sobre el blanco (se desplazó la lente de entrada unos 7 cm de su posición focal), esto con el fin de tener un mejor control de los depósitos de las nanopartículas y evitar que llegue materia con mucha energía al sustrato.

El estudio de morfología de las nanopartículas se realizó de manera *ex situ* con un microscopio de fuerza atómica, Nanoscope de Digital Instrument, con el objetivo de conocer la forma, tamaño y densidad de las nanopartículas. Para todas las muestras caracterizadas por AFM, se tomaron regiones de análisis de  $1 \times 1 \mu\text{m}$ , de  $500 \times 500 \text{ nm}$ , y de  $250 \times 250 \text{ nm}$ .

Todas las muestras fueron analizadas en un equipo MOKE de arreglo longitudinal diseñado y construido en la Universidad de Costa Rica, aplicando un campo magnético variable en el rango de -3 KOe a 3 KOe, a temperatura ambiente. Las condiciones de operación para medir las curvas de histéresis en las muestras fueron las mismas para todas las muestras.

## Capítulo III

---

### Resultados y discusiones

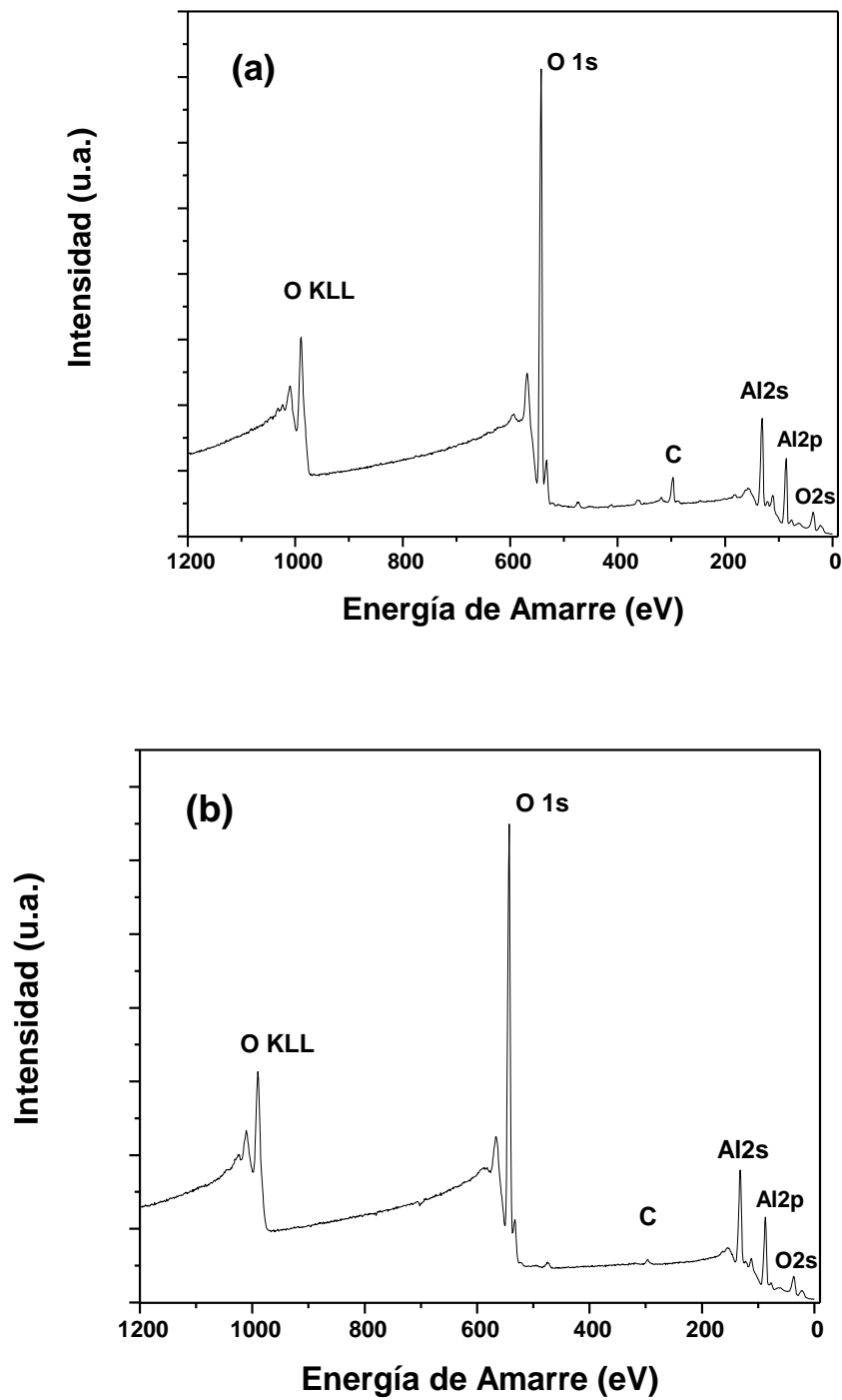
---

#### III.1 Limpieza de los sustratos

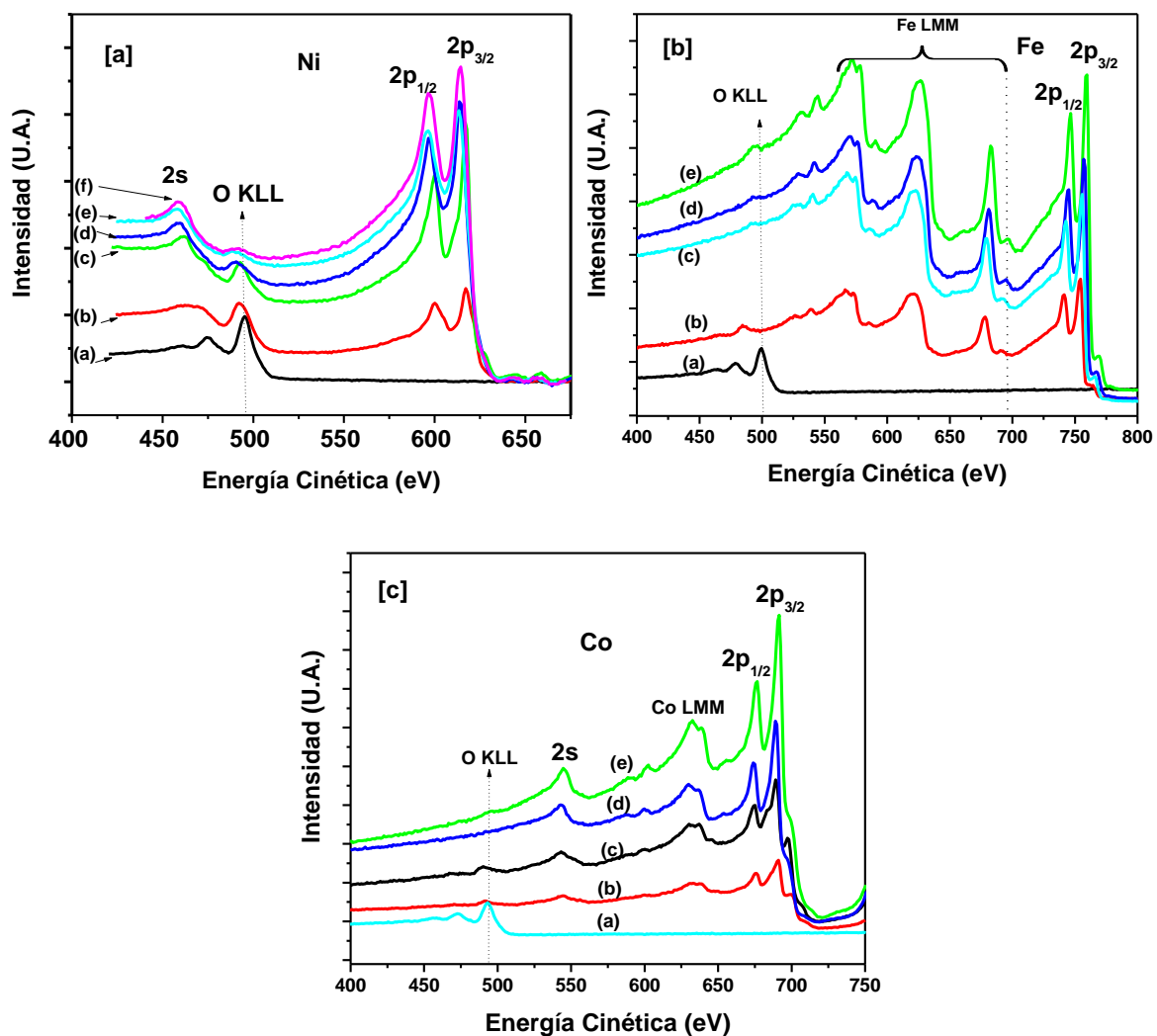
En la figura 15, se muestran los espectros XPS de un sustrato de zafiro ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) antes y después de realizar la rutina de limpieza sobre la superficie del zafiro usando el láser. En ambos espectros observamos la persistencia de las señales de fotoemisión del aluminio (Al 2s y Al 2p) y del oxígeno (O 1s y O 2p), así como la señal Auger del oxígeno (O-KLL). La única diferencia que se observa en los espectros de la figura 15 es la señal del carbono presente en 285 eV antes de la limpieza y que desaparece al concluir el proceso de limpieza. Debido a que ablación láser es una técnica que deteriora la superficie de interacción, en este trabajo se estuvo monitoreando que la cristalinidad de la superficie de los sustratos permaneciera después de la rutina de limpieza, dicho monitoreo se llevó a cabo de manera *in situ* con la técnica de difracción de electrones de alta energía reflejados (conocida como RHEED por sus siglas en inglés *Reflection High Energy Electron Diffraction*). El resultado de aplicar la rutina fue la obtención de sustratos cristalinos limpios para el depósito de muestras de este trabajo.

#### III. 2 Experimentos película/sustrato

Para producir nanopartículas de hierro, níquel y cobalto utilizando ablación láser, fue muy importante establecer las condiciones de depósito que generen muestras de nanopartículas con características morfológicas propias (la forma, el tamaño, distribución y densidad de las nanopartículas), pues de dichas características dependen las propiedades de las muestras. Para lograr esta meta se realizaron experimentos película/sustrato de cada uno de los elementos citados, tomando como parámetro de referencia la cantidad de pulsos del láser aplicados por depósito, debido a su directa relación con la cantidad de material depositado. En la figura 16, se muestran los espectros XPS tomados en el desarrollo de los tres experimentos película/sustrato realizados a temperatura ambiente.



**Figura 15:** Espectros XPS del sustrato de zafiro: (a) antes y (b) después de la limpieza.

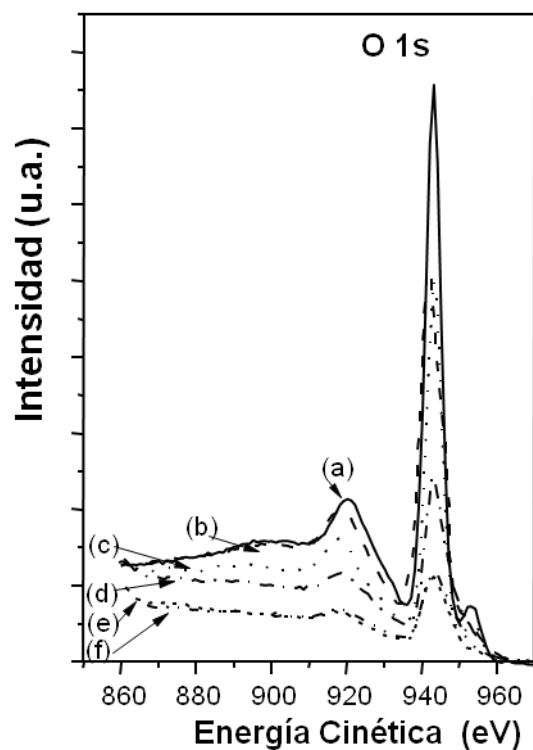


**Figura 16:** Conjuntos de espectros XPS de los experimentos película/sustrato a temperatura ambiente. [a] Señales 2p del Ni en el intervalo de energía cinética de 425 a 675 eV, obtenidas durante el experimento película/sustrato utilizando las siguientes cantidades de pulsos: (a) cero, (b) 25, (c) 75, (d) 125, (e) 200 y (f) 250. [b] Señales 2p del Fe en el intervalo de energía cinética de 400 a 800 eV, obtenidas durante el experimento película/sustrato en el que se depositaron las siguientes cantidades de pulsos: (a) cero, (b) 20, (c) 70, (d) 150 y (e) 200. [c] Señales 2p del Co en el intervalo de energía cinética de 400 a 750 eV, obtenidas durante el experimento película/sustrato depositado con las siguientes cantidades de pulsos: (a) cero, (b) 50, (c) 100, (d) 200 y (e) 250.

En el caso del níquel (figura 16 (a)), los espectros XPS se tomaron en distintas etapas del experimento acumulándose las siguientes cantidades de pulsos láser por etapa: (a) cero, (b) 25, (c) 75, (d) 125, (e) 200 y (f) 250. El intervalo de energía cinética en el que se adquirieron los espectros fue de 425 a 675 eV, región de energía en la que es posible observar las señales  $2s$ ,  $2p_{1/2}$  y  $2p_{3/2}$  del níquel, además de la señal Auger KLL del oxígeno.

La región de energía cinética en donde se obtuvieron los espectros XPS del experimento película/sustrato del hierro (figura 16(b)) es entre 450 y 800 eV. Estos espectros contienen las señales Auger LMM y las señales de fotoemisión  $2p_{1/2}$  y  $2p_{3/2}$  del hierro, también se tiene la señal Auger del oxígeno KLL correspondiente al sustrato. Con respecto al experimento película/sustrato del cobalto (figura 16 (c)), los espectros XPS correspondientes se obtuvieron en la región de energía cinética de 450 a 750 eV, para tener las señales  $2s$ ,  $2p_{1/2}$  y  $2p_{3/2}$  del cobalto junto a la señal Auger KLL del oxígeno que compone al sustrato. Como resultado esperado, en los tres experimentos se presentó una disminución en la intensidad de la señal del oxígeno (O KLL), ya que al aumentar el depósito del níquel, hierro o cobalto, se dificulta que los electrones procedentes del sustrato con energías típicas del oxígeno puedan transportarse a través de la nueva muestra formada, previo a ser detectados por el analizador. Entonces la posibilidad de que los electrones pierdan energía en su trayecto aumenta a medida que la muestra se va formando, hasta llegar al punto en que ya no sea posible detectarlos.

En otra región de energía de los espectros XPS tomados en los experimentos película/sustrato, observamos que las señales de fotoemisión  $1s$  del oxígeno provenientes del sustrato presentan el mismo comportamiento que la señal Auger KLL del oxígeno descrito anteriormente (figura 16), pues disminuyen su intensidad al ir acumulándose material depositado (figura 17), al mismo tiempo que la región de menor energía cinética asociada a los picos O  $1s$  (lado izquierdo del pico principal) se modifica. El cambio en la forma del pico es provocado por el aumento de las interacciones inelásticas de los electrones provenientes del sustrato, al tener que atravesar el nuevo material depositado antes de que sean detectados por el analizador.

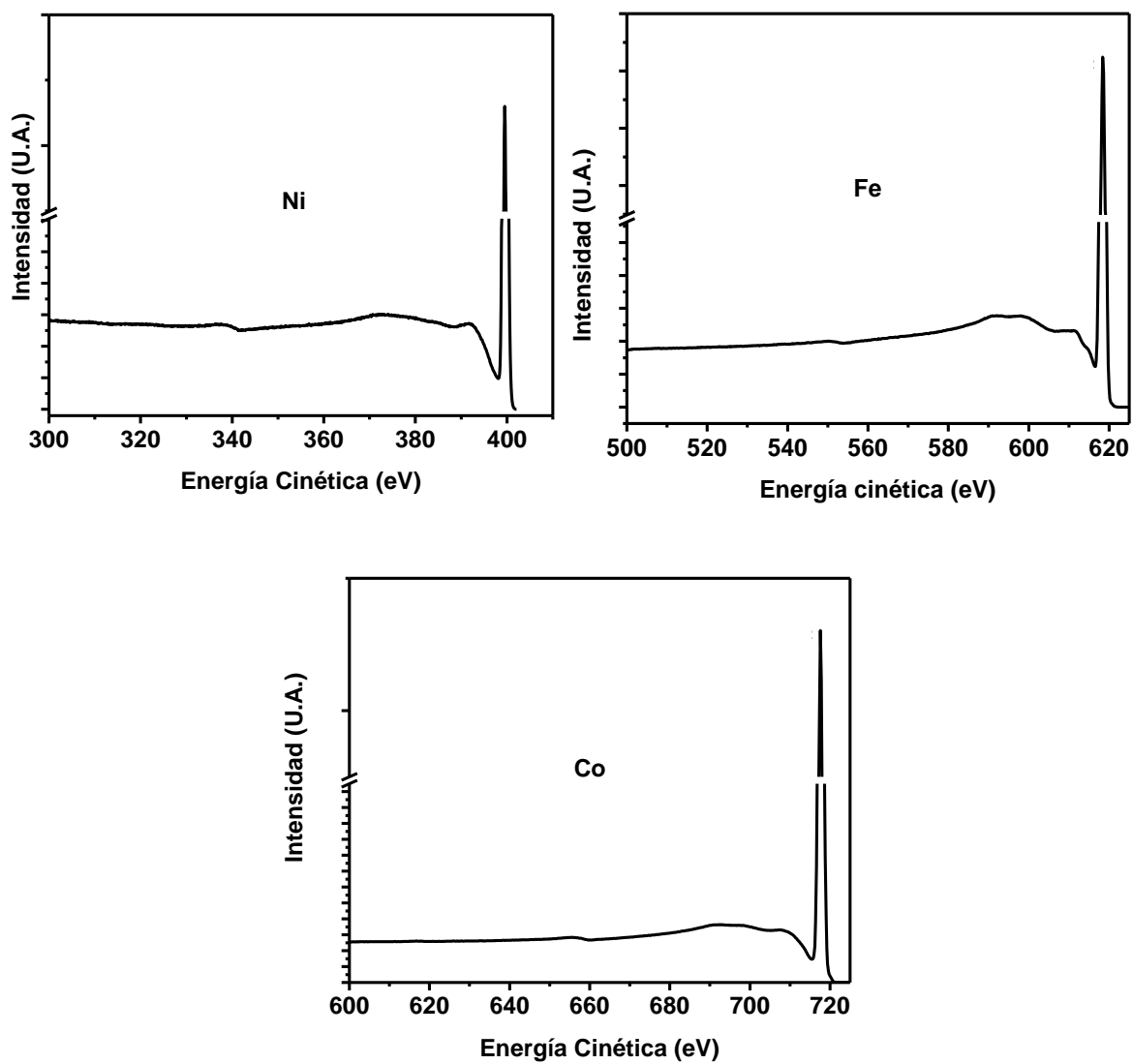


**Figura 17:** Señal 1s del oxígeno en el intervalo de 850 a 970 eV de energía cinética. Los espectros de este conjunto corresponden a las etapas del experimento película/sustrato de Ni diferenciadas entre sí por la cantidad de pulsos láser depositados: (a) cero, (b) 25, (c) 75, (d) 125, (e) 200 y (f) 250 pulsos.

Al concluir los experimentos película/sustrato se tomaron espectros de REELS de cada una de las películas obtenidas de los experimentos, para poder calcular la sección eficaz de interacciones inelásticas ( $K$ ) de cada elemento (Fe, Co y Ni) de acuerdo a la metodología descrita en la sección II.3.2.3. La figura 18, presenta los espectros REELS de las tres muestras y su correspondiente sección eficaz de interacciones inelásticas ( $K$ ) es mostrada en la figura 19.

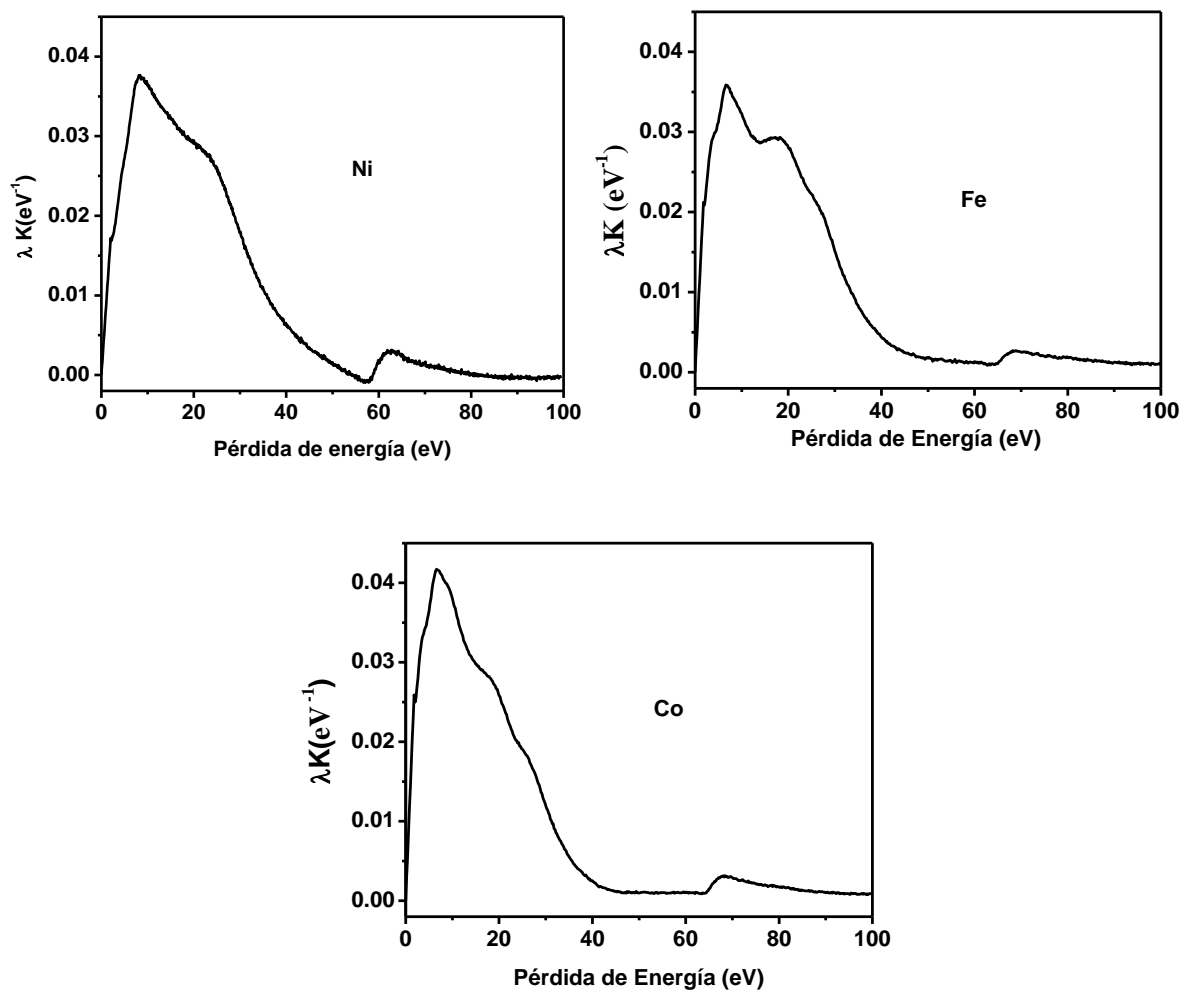
Para poder realizar el estudio morfológico de cada una de las etapas de los experimentos película/sustrato y poder establecer la cantidad de pulsos láser necesarios para depositar muestras con nanopartículas, fue necesario obtener la densidad de flujo de fotoelectrones excitados, ( $F(E)$ ), de cada uno de los experimentos película/sustrato y así poder comparar cada uno de los espectros XPS tomado en cada una de las etapas para determinar su perfil de concentración atómica, ( $f(x)$ ). Por lo tanto, a los espectros XPS de las películas se les sustrajo la contribución de su background asociado (de acuerdo a la sección II.3.2.4), considerando que la  $f(x)$  de cada muestra era constante para obtener las  $F(E)$  de referencia.

En la figura 20, se presenta el ejemplo de la sustracción de background en las películas de hierro, níquel y cobalto, obtenidas en los experimentos película/sustrato. El resultado obtenido fue la  $F(E)$  de referencia para cada experimento película/sustrato, de acuerdo a la ecuación (10). Al tener las  $F(E)$  de los tres elementos, fue posible estudiar la evolución morfológica de cada etapa en cada uno de los experimentos película/sustrato, obteniendo la altura y la fracción de sustrato que es cubierta por la cantidad de material depositado en forma de nanopartículas en cada etapa.

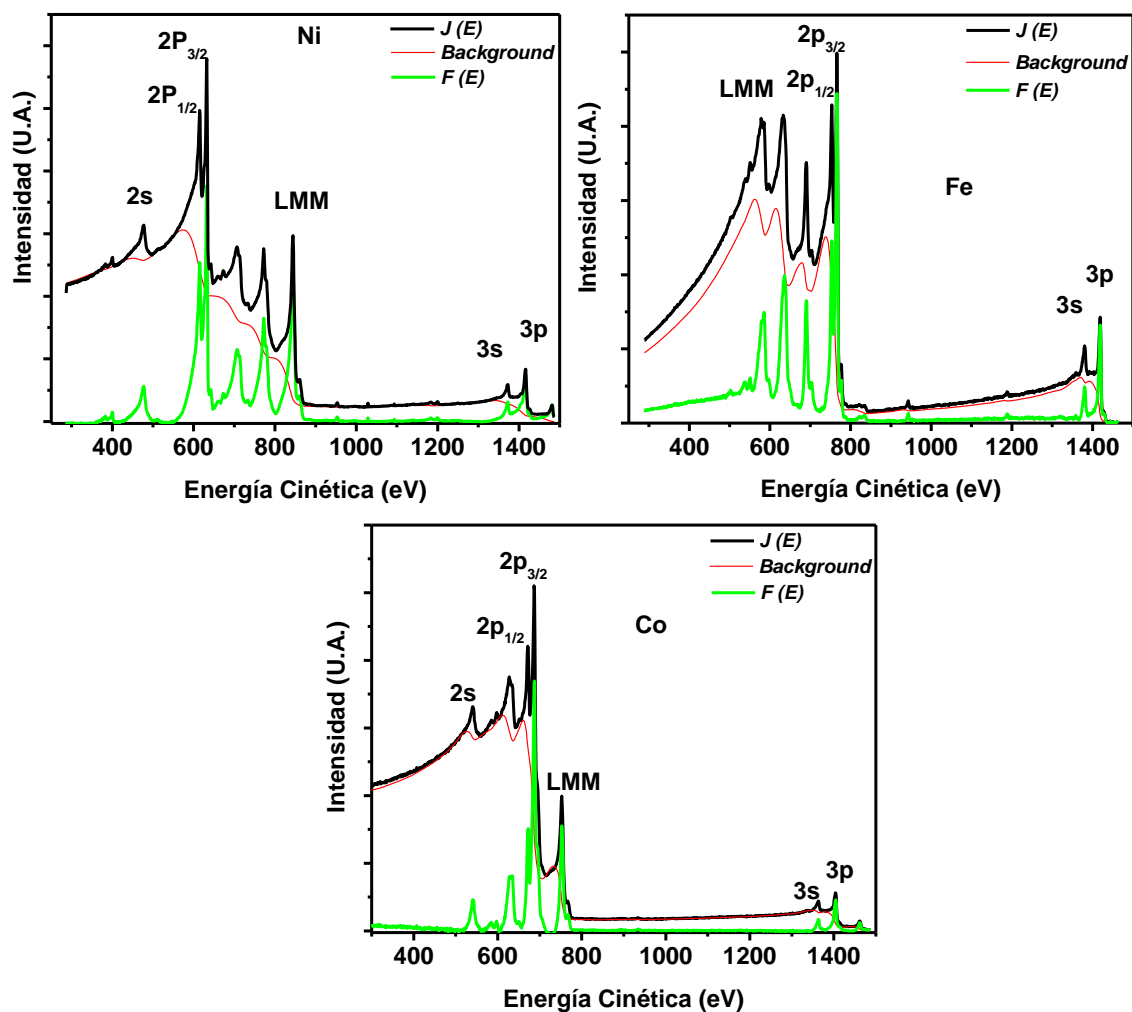


**Figura 18:** Espectros de REELS de cada una de las películas obtenidas en los experimentos película/sustrato.



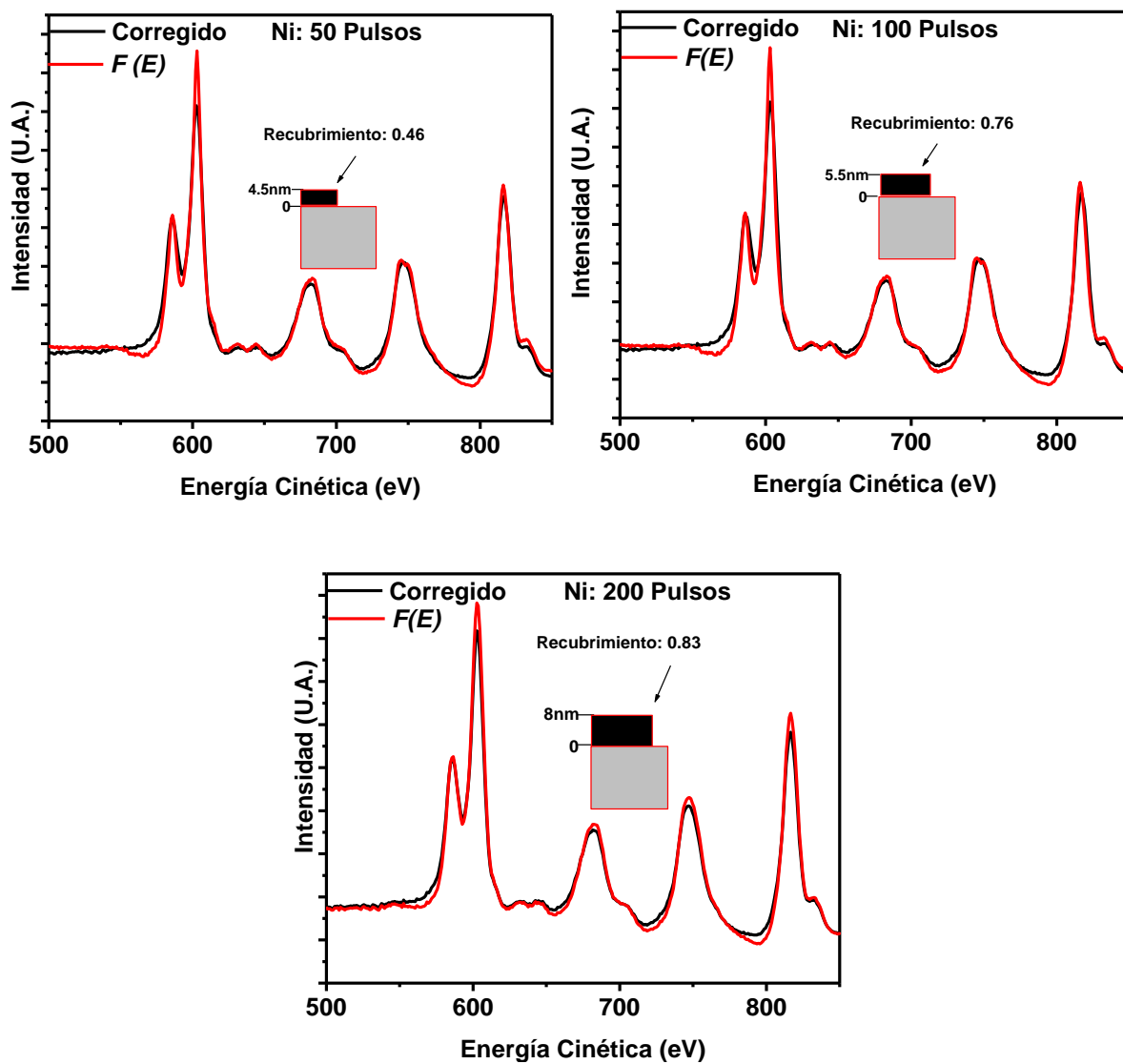


**Figura 19:** Secciones de interacciones inelásticas obtenidas de las mediciones de REELS para el Ni, Fe y Co.

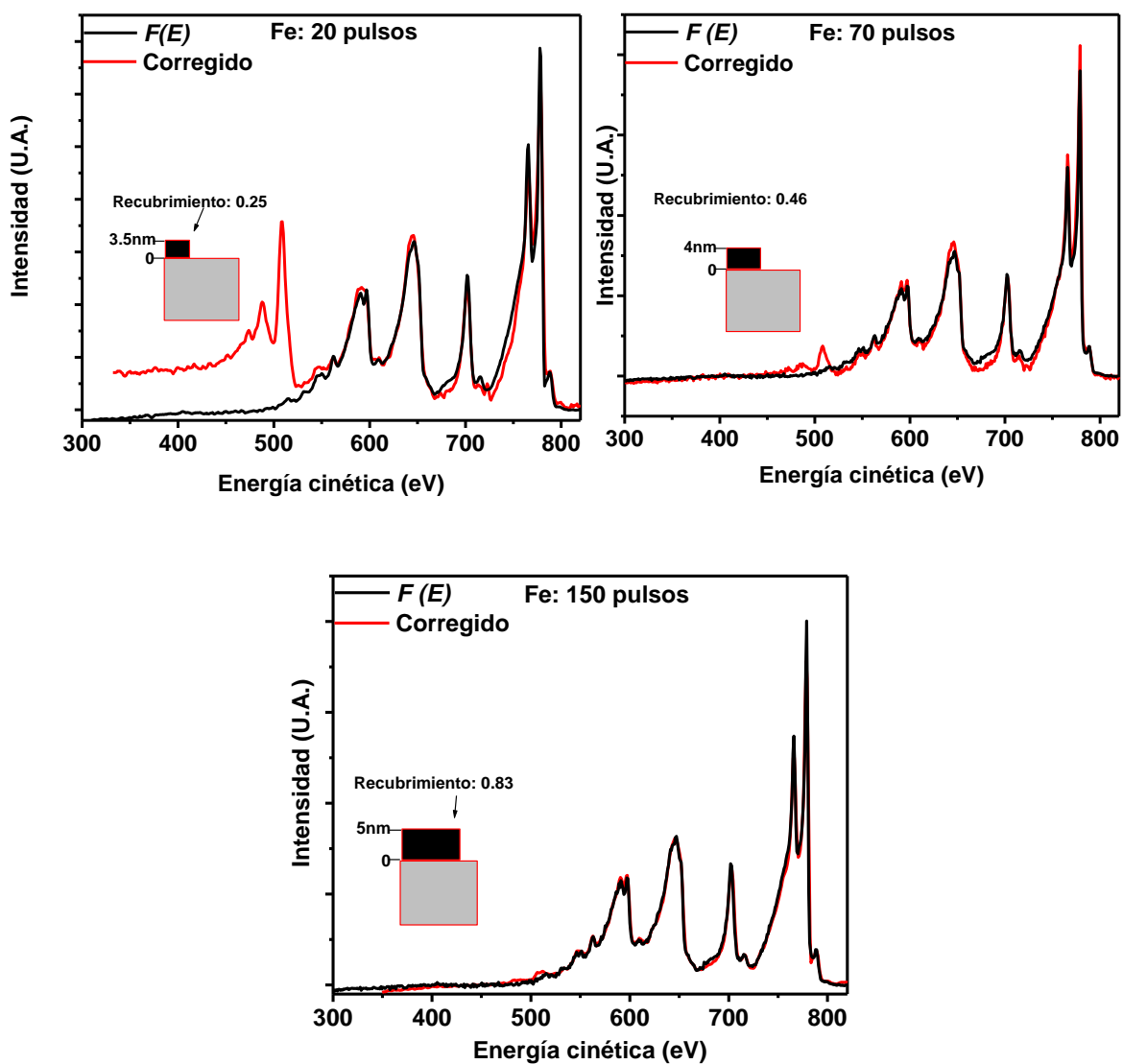


**Figura 20:** Sustracción de background en los espectros XPS tomados a las películas de Fe, Ni y Co, donde  $J(E)$  es el espectro experimental (línea negra),  $F(E)$  es el espectro de excitación primaria (línea verde) y  $Background$  (línea roja).

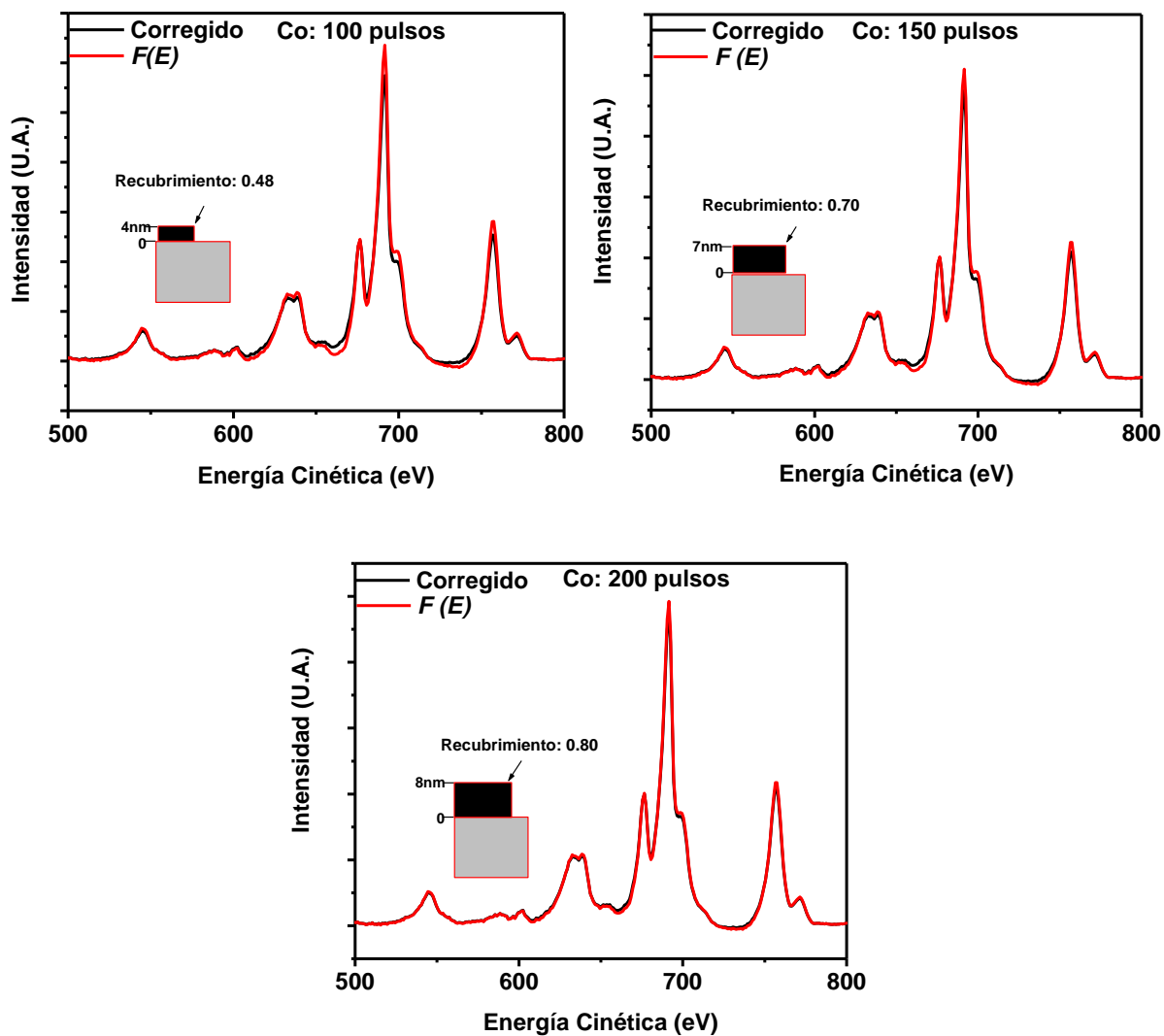
En las figuras 21, 22 y 23 se presentan a manera de ejemplo los resultados del mejor ajuste en las  $F(E)$  para el Ni, Fe y Co, al ir modificando el  $f(x)$  (altura y recubrimiento) en distintas etapas de los experimentos película/sustrato, obteniendo como resultado la altura promedio y la fracción de sustrato recubierto por el material depositado en cada etapa.



**Figura 21:** Análisis en distintas etapas del experimento película/sustrato del níquel utilizando la metodología de Tougaard, las cantidades de pulsos fueron: (a) 50 pulsos, (b) 100 pulsos y (c) 200 pulsos.



**Figura 22:** Análisis en distintas etapas del experimento película/sustrato del hierro utilizando la metodología de Tougaard, las cantidades de pulsos fueron: (a) 20 pulsos, (b) 70 pulsos y (c) 150 pulsos.



**Figura 23:** Análisis en distintas etapas del experimento película/sustrato del cobalto utilizando la metodología de Tougaard, las cantidades de pulsos fueron: (a) 100 pulsos, (b) 150 pulsos y (c) 200 pulsos.

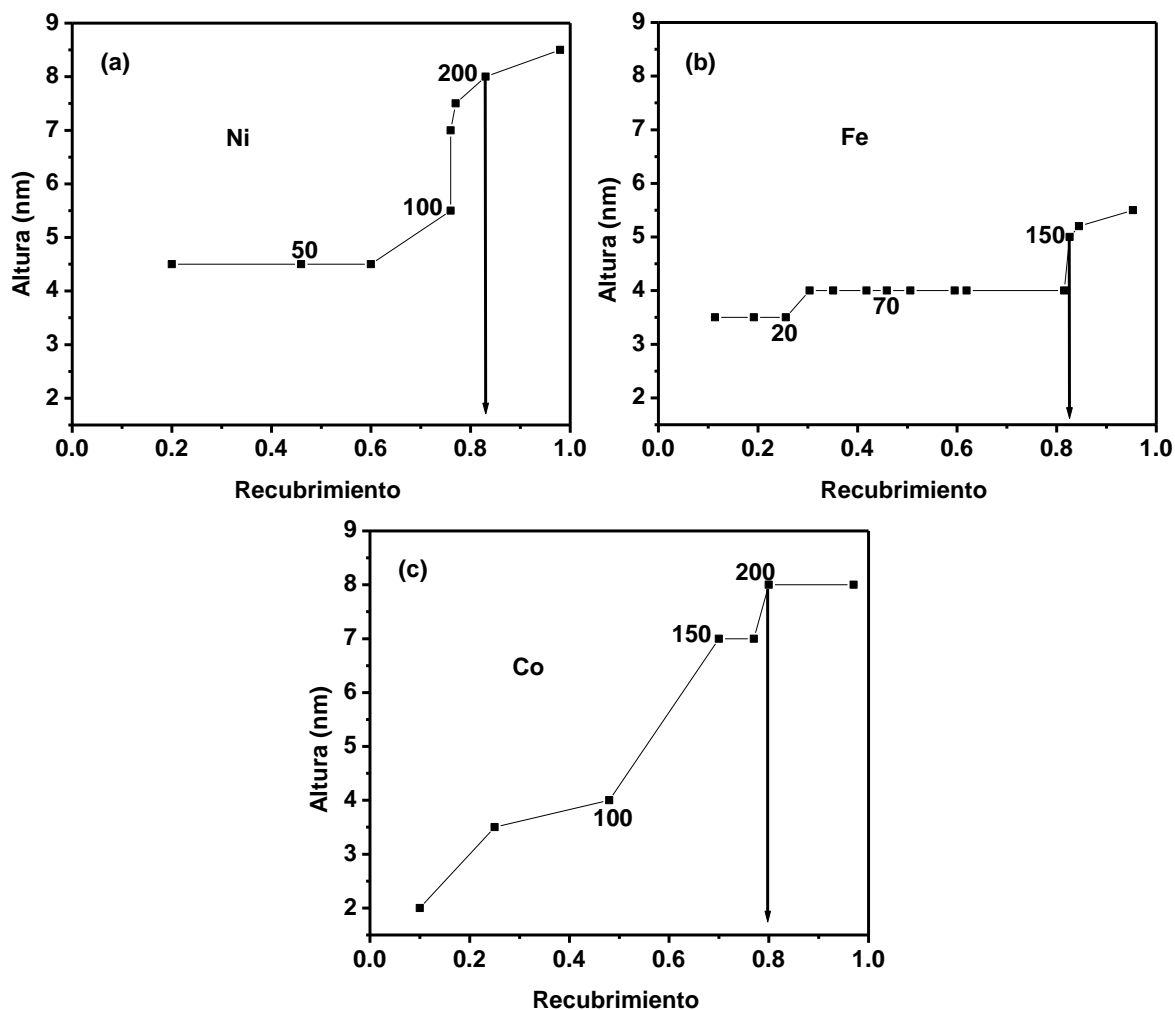
Todos los resultados obtenidos del estudio morfológico de los experimentos película/sustrato del níquel, hierro y cobalto utilizando la metodología de Tougaard, se muestran en la figura 24. En esta figura se presenta la altura en cada etapa del material depositado en función del recubrimiento de sustrato para los tres casos.

En el caso del Ni (figura 24(a)), observamos que en las primeras etapas del experimento el material depositado se distribuyó de manera regular en el sustrato hasta que en conjunto alcanzó un recubrimiento de sustrato aproximado de 0.60 (correspondiente al material depositado utilizando 75 pulsos de láser). Hasta ese punto la altura del material depositado se mantuvo constante ( $\sim 4.5$  nm). Posteriormente, al utilizar 100 pulsos o más de láser para el depósito de material se presentó un marcado aumento en la altura del material depositado con respecto al recubrimiento del sustrato, lo cual hace suponer que la mayoría de ese nuevo material depositado se está adhiriendo sobre el material previamente depositado y una pequeña porción llega directo al sustrato. Previo a recubrir completamente el sustrato, el material depositado alcanzó una altura aproximada a 8.5 nm.

Con respecto al hierro (figura 24(b)), la altura del material depositado permaneció aproximadamente constante con un valor de 4.0 nm, hasta que alcanzó un recubrimiento de 0.80 (correspondiente a depositar 100 pulsos). Para recubrimientos superiores al 0.80 la altura se incrementó hasta obtener un valor de 6.5 nm.

Por último, a diferencia del níquel y el hierro, el cobalto (figura 24(c)) presentó un aumento simultáneo (sin ser lineal) en el recubrimiento de sustrato y la altura del material depositado, previo al recubrimiento total del sustrato, alcanzando una altura de 8.0 nm.

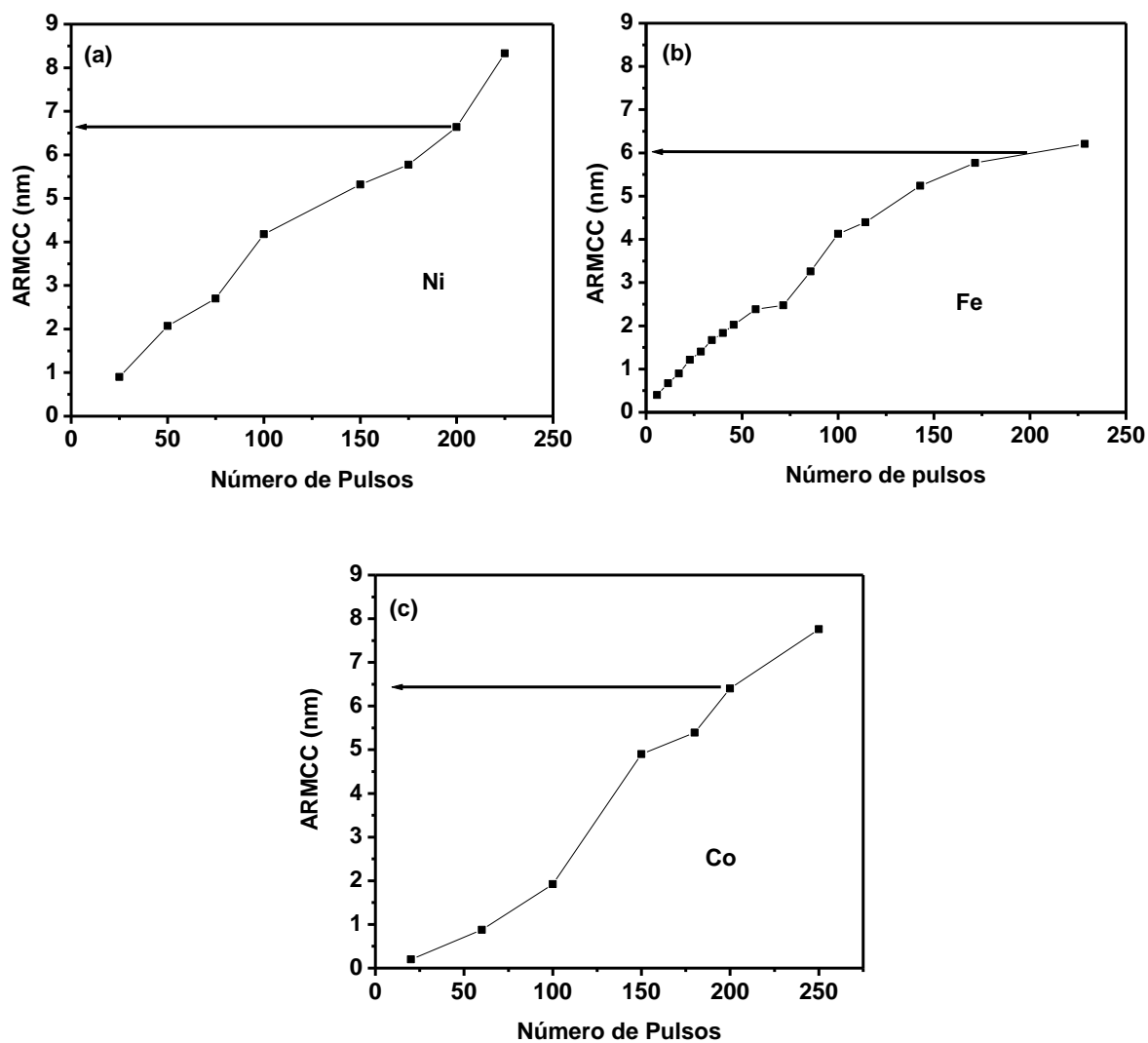
En condiciones ideales las medidas de altura y recubrimiento obtenidas por la metodología de Tougaard cuentan con incertidumbres alrededor de  $\pm 0.05$  nm y  $\pm 0.0001$ , respectivamente. Sin embargo debido a que la metodología depende del camino libre medio inelástico, la sección eficaz de interacciones inelásticas y de un ángulo relacionado a la instrumentación, las incertidumbres de altura y recubrimiento estimadas en las mediciones de este trabajo serán alrededor de  $\pm 0.5$  nm en altura y  $\pm 0.05$  en recubrimiento.



**Figura 24:** Altura del material depositado en función del recubrimiento del sustrato en los experimentos película/sustrato del: (a) níquel, (b) hierro y (c) cobalto, realizados a temperatura ambiente.

Un parámetro asociado a la cantidad de material depositado en cada una de las etapas de los experimentos película/sustrato realizados en este trabajo, es la altura que tendría el recubrimiento si todo el material depositado es utilizado para formar una capa continua, a este parámetro se le llamara Altura del Recubrimiento en el Modelo de Capa Continua (ARMCC) y se obtendrá del producto entre la fracción de sustrato recubierto y la altura del material depositado.

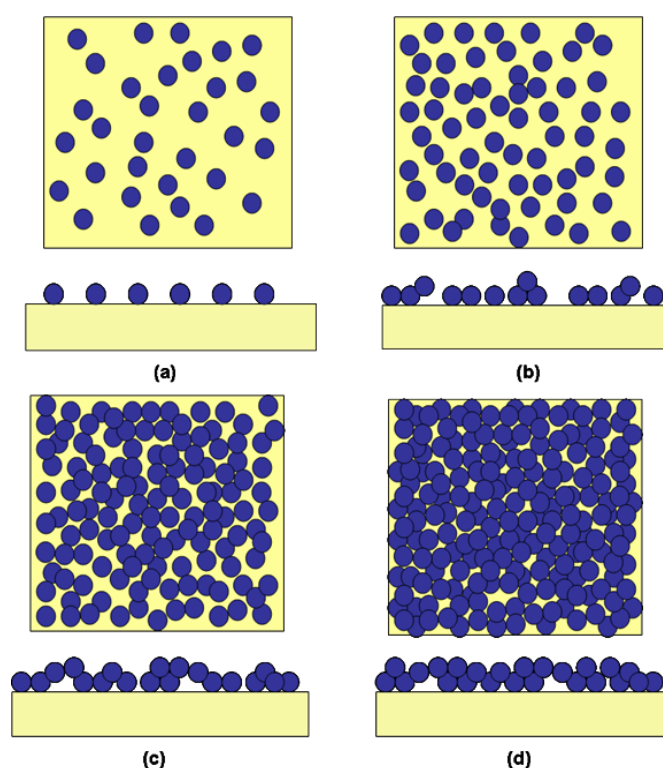
En la figura 25, se presentan las ARMCC en función de la cantidad de pulsos láser utilizados en el depósito de material. Los resultados señalan un aumento gradual (sin llegar a ser lineal) de las ARMCC en los tres casos al ir aumentando el número de pulsos de láser.



**Figura 25:** Altura del recubrimiento del modelo de capa continua (ARMCC) en función del número acumulativo de pulsos láser aplicados en los experimentos película/sustrato del: (a) níquel, (b) hierro y (c) cobalto, realizados a temperatura ambiente.



Con los resultados obtenidos en el análisis de morfología de los experimentos película/sustrato utilizando la metodología de Tougaard, se puede proponer un modelo que ayude a comprender la manera en que se desarrollan los experimentos película/sustrato en función del recubrimiento de sustrato (figura 26, vista planar) y la altura del material depositado (figura 26, vista lateral). Estos dos parámetros (recubrimiento y altura) se van modificando al ir acumulando material en la superficie del sustrato. Cada etapa de la secuencia (a, b, c y d) es representada por esferas del mismo tamaño que indican la homogeneidad y la densidad (cantidad de esferitas) de cúmulos del material, producidos en la ablación láser. En cada etapa se pretende representar la morfología que adquiere el material depositado al irse acumulando en la superficie del sustrato (etapas a, b y c) hasta cubrirlo casi por completo (etapa d).



**Figura 26:** Esquema de las vistas superior y lateral representativas de la morfología presente en las muestras con: (a) poca cantidad de material depositado, (b) con una mayor cantidad de material depositado en la que inicia el aumento de altura, sin cubrir por completo la superficie del sustrato, (c) muestras cercanas a cubrir la superficie del sustrato con mayor altura, (d) muestras que prácticamente han formado la primera monocapa.

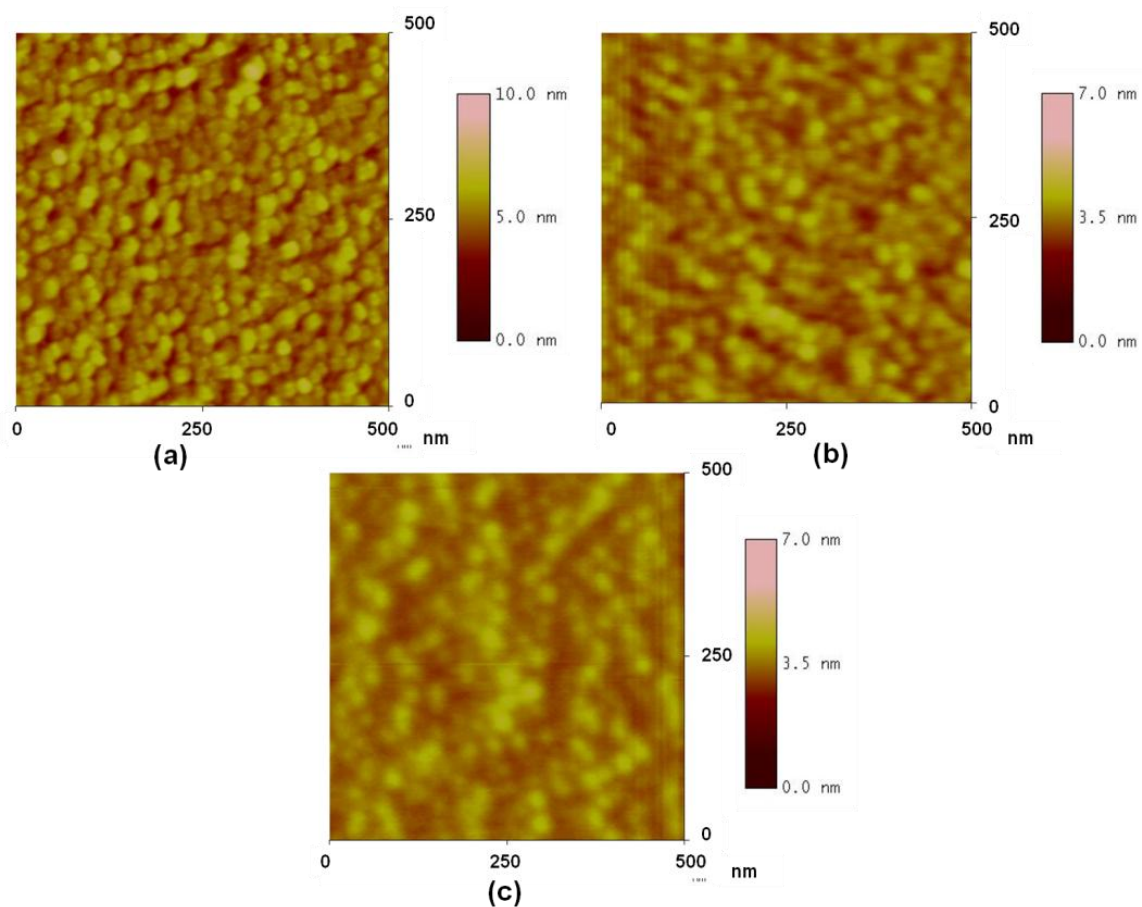
La eficacia de un experimento película/sustrato depende del control que se tenga de cada etapa al momento de su desarrollo. Entonces, contar con una metodología confiable que entregue información precisa de la secuencia de acontecimientos que ocurren en la superficie al formarse un nuevo material se vuelve muy importante. Debido a que en las primeras etapas de formación se definen los aspectos morfológicos, características y propiedades del material depositado. En los últimos años, la metodología de Tougaard ha tomado un auge importante en los estudios de superficies relacionados con la evolución y formación de nuevos materiales de manera controlada a través de experimentos película/sustrato como el caso de García, *et. al.* (2005), cuando reporta la formación de películas delgadas de óxido de vanadio que es un material muy útil en catálisis. Con respecto a materiales ferromagnéticos en el 2008, De la Cruz, *et. al.*, reportan el desarrollo de un experimento película/sustrato de hierro del que obtienen las condiciones experimentales adecuadas para producir nanopartículas de hierro utilizando la metodología de Tougaard. Otro trabajo reportado en la literatura en el que se aplica la metodología de Tougaard, es derivado de este trabajo de tesis (Gallardo-Vega, *et. al.*, 2008) y consistió en la determinación de condiciones experimentales para la obtención de nanopartículas de Ni. Otras aplicaciones de la metodología de Tougaard reportadas en la literatura son en procesos de oxidación (Grosvenor, *et. al.*, 2004), cálculo de longitudes de escape (Zemek, *et. al.*, 2007), entre otros.

### **III.3 Producción de nanopartículas**

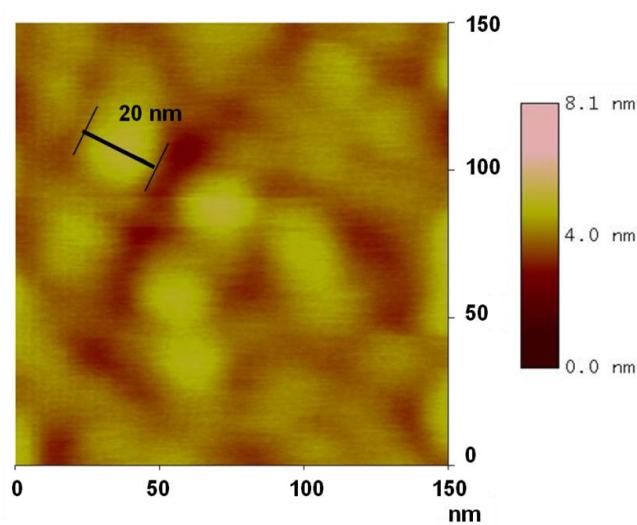
Con la intención de obtener nanopartículas de níquel, hierro o cobalto, se produjeron muestras de los distintos elementos utilizando para su depósito 150 pulsos de láser en el caso del Fe y 200 pulsos del láser en el caso del Ni y el Co. Estas cantidades de pulsos nos garantizaban la presencia de material en el sustrato, pero no la cantidad suficiente para formar una película delgada, según los resultados de los experimentos película/sustrato (figuras 24 y 25). Las muestras obtenidas se analizaron con la metodología de Tougaard para obtener información de su morfología, el criterio de análisis utilizado fue el de crecimiento de islas sobre un sustrato pasivo (sólo se analizan los picos del material depositado y no se consideran los picos de los elementos que componen al sustrato), ya que

se utilizaron las señales 2p del Ni, Fe o Co dependiendo del caso. Los resultados de los estudios señalan que las muestras tienen recubrimientos de sustrato mayores o iguales a 0.80, con altura aproximada a 5.0 nm para el Fe y en el caso del Ni y Co, la altura media del material depositado fue de 8.0 nm. Con estos resultados se confirma que el material depositado en el sustrato no formó películas delgadas, ya que no se recubrió totalmente el sustrato. Sin embargo, con la metodología de Tougaard no es posible precisar la morfología real del material depositado (si fueron nanopartículas esféricas, cilíndricas, en forma de barras, discos, etc.).

Con la intención de obtener más información de la morfología de las muestras se tomaron imágenes de AFM (figura 27) y se observó que en las muestras si hay nanopartículas que tienen una forma cuasi-esférica, con una altura aproximada a 5 nm en el caso del Fe y una altura media de 8 nm para las nanopartículas de Ni y Co. Con respecto al recubrimiento de sustrato los resultados obtenidos al utilizar la metodología de Tougaard se corroboran en las imágenes de AFM (ver figura 27). Por otra parte, al realizar un aumento de la imagen de la muestra de hierro (figura 28) y seleccionar una nanopartícula de manera aleatoria encontramos que el diámetro medido es de aproximadamente de 20 nm, entonces considerando que la altura aproximada de la nanopartícula está entre 4.0 y 5.0 nm, haría suponer que las nanopartículas formadas son discos y no esferas.



**Figura 27:** Imagen de AFM en vista planar de las muestras (a) de níquel, (b) de hierro y (c) de cobalto, depositadas a temperatura ambiente, aplicando 150 pulsos láser para el Fe y 200 pulsos para el Ni y Co.



**Figura 28:** Amplificación de la imagen AFM tomada a la muestra de hierro presentada en la figura 27 (a).

Sin embargo, considerando que las nanopartículas fueron observadas en el AFM por una punta que tiene un radio de curvatura de 10 nm, es muy probable que el diámetro de 20 nm medido en las nanopartículas esté modificado por la punta. Entonces la cuestión a resolver es ¿Cuál es el diámetro real de la nanopartícula? Para resolver el problema, en este trabajo se propuso una metodología para corregir el incremento de la punta en las mediciones del diámetro de las nanopartículas (apéndice C). El incremento en el diámetro de nanopartícula se calcula en función de su altura (medida por AFM) y el radio de la punta utilizando la siguiente relación:

$$A = 2 \left[ X_1 - r \left( 1 - \frac{X_1}{R} \right) \right] \quad (32)$$

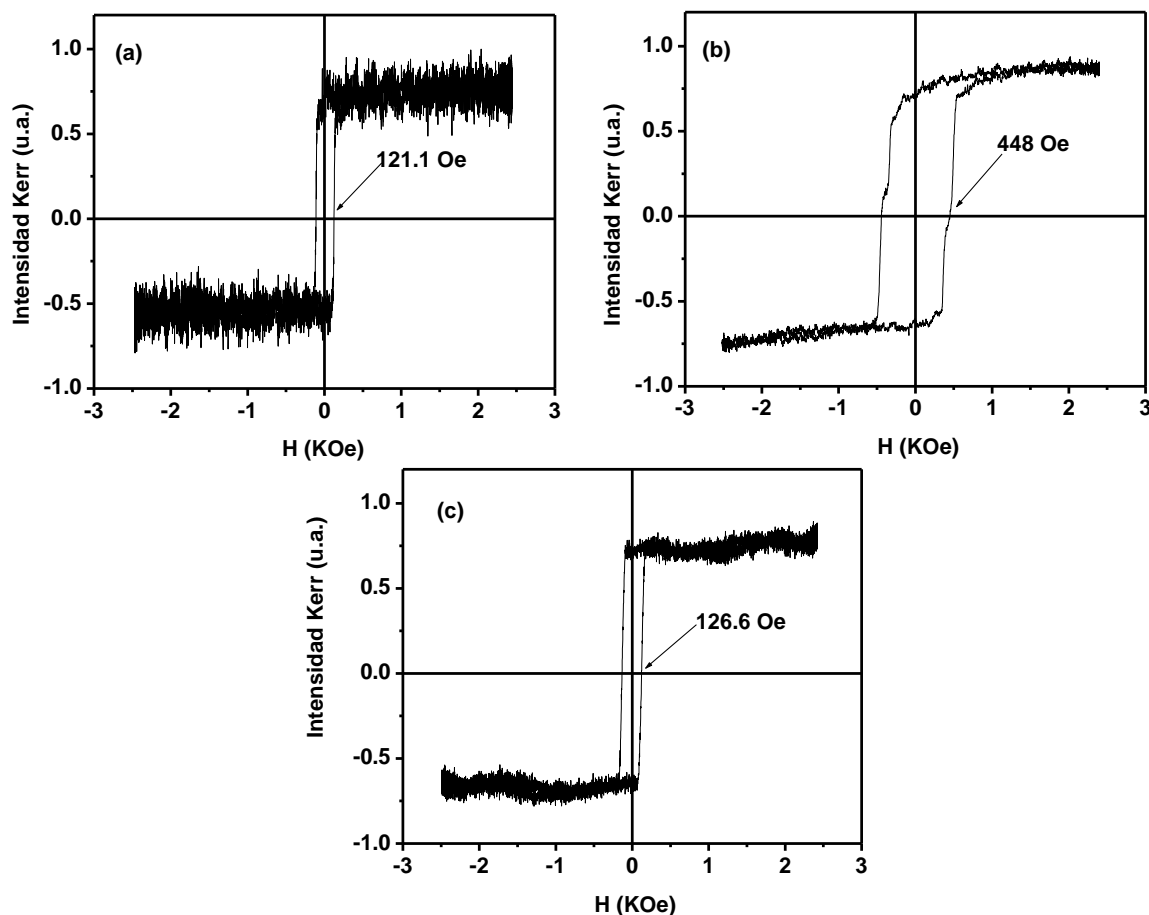
donde,  $A$  es el incremento provocado por la punta,  $R$  es el radio de la punta del AFM,  $r$  es el radio de la nanopartícula (mitad de la altura medida por AFM),  $X_1$  es la porción de  $R$  donde ocurre el contacto. Entonces, al utilizar la ecuación 32 (ecuación C7 en apéndice C) para encontrar el tamaño de la nanopartícula de la figura 28, se encontró que el diámetro observado tiene un aumento aproximado de 15 nm con respecto al diámetro real de la nanopartícula. Por lo tanto, si al final restamos el incremento al diámetro medido en la imagen de AFM se encuentra que el diámetro real de la nanopartícula es de 5 nm. Recordando que la nanopartícula tiene una altura de 5 nm, entonces se puede suponer que la geometría de las nanopartículas de Fe producidas a temperatura ambiente es muy aproximada a la de una esfera con diámetro de 5 nm. En la tabla I, se muestran los datos obtenidos de la caracterización morfológica (metodología de Tougaard y diámetro corregido de las nanopartículas vistas en AFM) de las nanopartículas de Ni, Fe y Co.

**Tabla I:** Elemento depositado, altura, recubrimiento, ARMCC, diámetro corregido de las nanopartículas depositadas a temperatura ambiente y 150 pulsos de láser para Fe y 200 pulsos de láser para el Ni y Co.

<b>Elemento</b>	<b>Altura (<math>\pm 0.5</math> nm)</b>	<b>Recubrimiento (<math>\pm 0.05</math>)</b>	<b>ARMCC (nm)</b>	<b>Diámetro (nm)*</b>
Ni	8.0	0.83	6.6	11.2
Fe	5.0	0.82	4.1	5.8
Co	8.0	0.80	6.4	11.1

### **III.4 Comportamiento magnético en un sistema de nanopartículas**

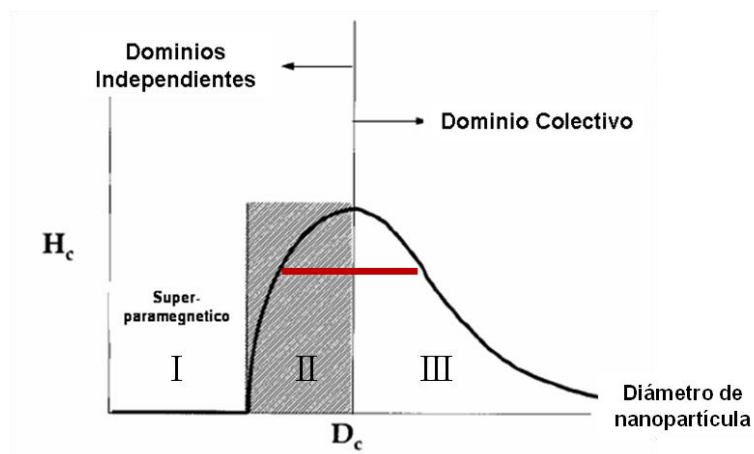
Una vez confirmada la producción de nanopartículas de Ni, Fe y Co por PLD, de acuerdo a los resultados de la metodología de Tougaard y las imágenes de AFM, se analizó el comportamiento magnético de las nanopartículas utilizando la técnica MOKE. Los resultados mostraron que las nanopartículas producidas son ferromagnéticas de acuerdo a los lazos de histéresis obtenidos en el análisis, los cuales son típicos de un material ferromagnético (ver figura 29). Estos lazos de histéresis son caracterizados por tener magnetización de saturación, magnetización remanente y coercitividad, siendo la coercitividad un indicador de la fácil o difícil desmagnetización de las nanopartículas (con respecto a las posibles aplicaciones tecnológicas de las nanopartículas magnéticas en el área de almacenamiento de información, el campo coercitivo es una característica determinante). De las tres muestras analizadas, la de hierro presentó la mayor coercitividad (figura 29). Esto significa que a pesar de que las tres muestras tienen similar morfología, la muestra de hierro es la que perderá la magnetización con mayor dificultad.



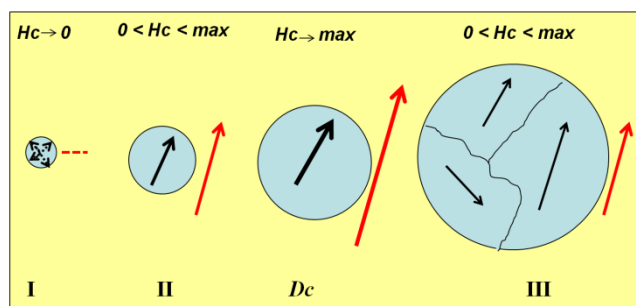
**Figura 29:** Lazos de histéresis de las nanopartículas de: (a) níquel, (b) hierro y (c) cobalto, depositadas a temperatura ambiente, aplicando 150 pulsos láser para el Fe y 200 pulsos láser para Ni y Co.

En 1996, Leslie-Pelecky y Rieke, publican un trabajo en el que señalan que el comportamiento magnético de un sistema de nanopartículas depende del tamaño de las mismas y su densidad (número de nanopartículas por unidad de área). También, en este trabajo se presenta un modelo en el que se analiza el campo coercitivo ( $H_c$ ) de un sistema de nanopartículas en función del tamaño de nanopartícula (aproximada a una esfera). En la figura 30, se muestra el esquema del modelo, en el que se consideran a las nanopartículas como dominios magnéticos independientes (regiones I y II) hasta alcanzar un tamaño crítico de nanopartícula ( $D_c$ ) en el que se tendrá la máxima coercitividad por nanopartícula. A partir de este tamaño crítico, las nanopartículas incrementaran su tamaño (región III) de tal forma que dejaran de ser dominios independientes y pasaran a ser dominios colectivos compuestos por pequeñas regiones que podemos considerar nuevos dominios magnéticos

que conforman a la nanopartícula. En la figura 31, se presenta un esquema con el tipo dominio magnético que se tiene por nanopartícula dependiendo de la región del modelo a la que pertenecen (figura 30).



**Figura 30:** Campo coercitivo ( $H_c$ ) como función del diámetro promedio de las nanopartículas (Leslie-Pelecky y Rieke, 1996).



**Figura 31:** Esquema de los dominios magnéticos (flechas negras) presentes en las nanopartículas, dependiendo de la región que ocupen en el modelo de tamaño crítico.

En la primera región se tienen nanopartículas de tamaños tan pequeños ( $< 5$  nm) que no tendrán la capacidad de conservar magnetización y por lo tanto su  $H_c$  será nulo. Estos sistemas se conocen como superparamagnéticos (el superparamagnetismo es la fluctuación de la magnetización provocada por efecto térmico). La segunda región tiene nanopartículas de mayor tamaño que en la primera región pero menores a  $D_c$ , las nanopartículas de esta región si son capaces de mantener magnetización y por lo tanto si hay coercitividad.

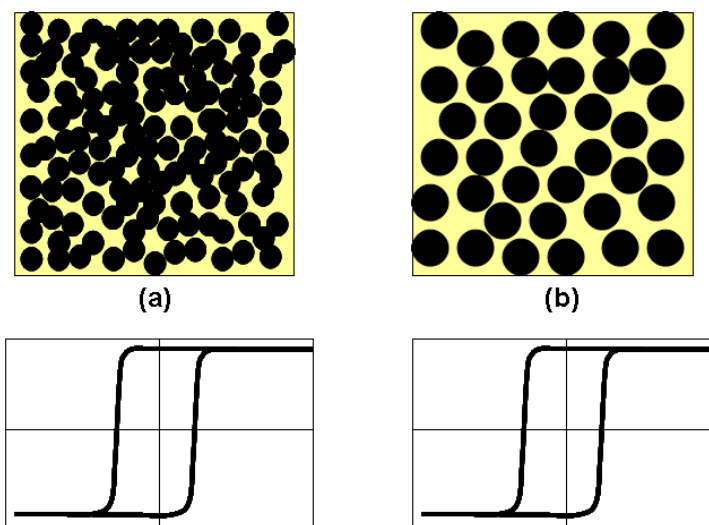


La tercera está conformada por nanopartículas tamaño  $> D_c$ , aquí también habrá magnetización remanente y coercitividad. Al seguir aumentando el tamaño de las nanopartículas (región III), la coercitividad será menor que la presentada en nanopartículas de tamaño crítico. En algunos casos se pueden tener nanopartículas de la región II con igual coercitividad a la de nanopartículas de la región III (línea roja en figura 30). Debido a que la suma total de las magnetizaciones de cada dominio que compone a la nanopartícula de la región III iguala a la magnetización de una nanopartícula de la región II.

Los valores de tamaño crítico reportados en el trabajo de Leslie-Pelecky y Rieke (1996), fueron obtenidos de cálculos teóricos aproximando las nanopartículas a esferas independientes. El diámetro crítico para nanopartículas de Ni fue 55 nm, de Fe fue 14 nm y para el Co fue de 70 nm.

Considerando que actualmente los discos duros consisten de un soporte no magnético en el que se deposita una pequeña capa de material magnético, de alta magnetización remanente y gran coercitividad que impida la desmagnetización del disco por campos magnéticos externos. Los altos valores de coercitividad permiten que la información grabada sea permanente. Por lo tanto, en este trabajo será importante poder producir sistemas de nanopartículas con tamaños próximos a los tamaños críticos, reportados en el trabajo de Leslie-Pelecky y Rieke (1996), ya que se tendrán materiales con alta coercitividad muy útiles para aplicaciones tecnológicas en el área de almacenado de información.

En la figura 30, se puede observar que es posible contar con dos sistemas de nanopartículas de diferentes morfologías que tengan la misma coercitividad (figura 32), ya que un sistema puede estar conformado por nanopartículas de la región II (figura 32 (a)) y el otro sistema puede ser formado por nanopartículas de la región III (figura 32 (b)), que son de mayor tamaño que  $D_c$ .



**Figura 32:** Mismo comportamiento magnético generado por: (a) la interacción entre las nanopartículas y (b) efecto del tamaño de las nanopartículas.

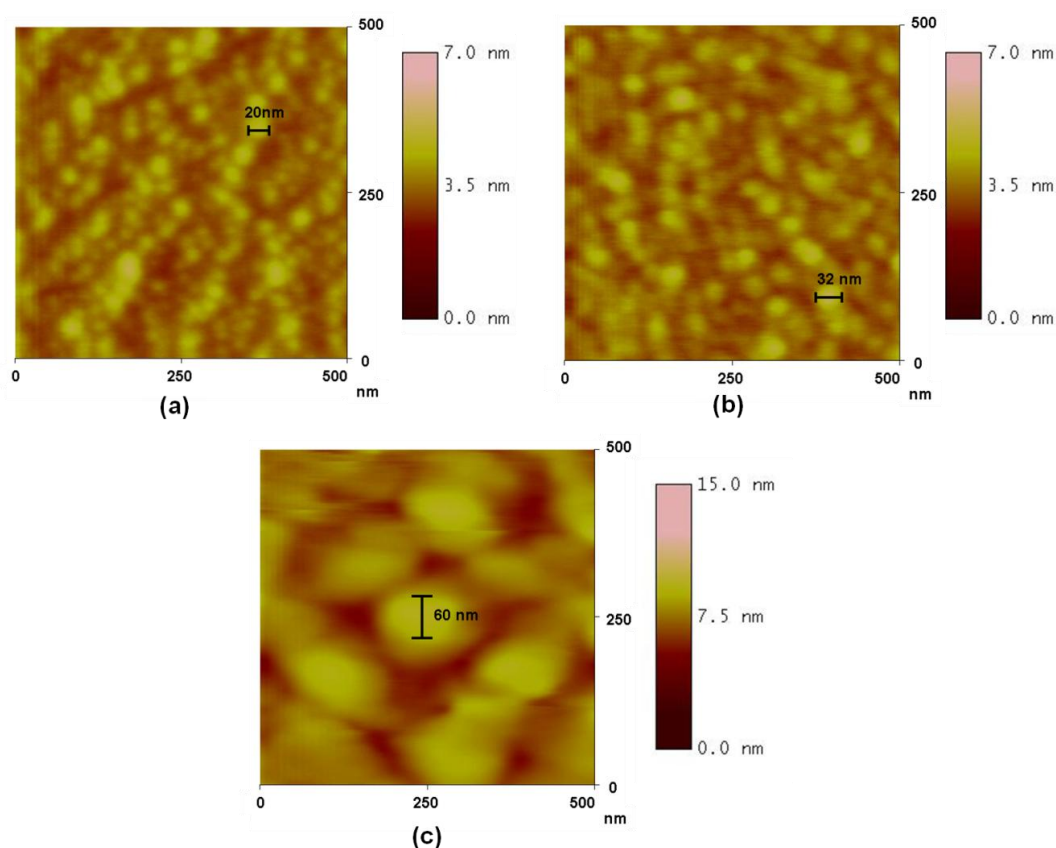
A raíz de este modelo, una meta a lograr en este trabajo, fue buscar las condiciones experimentales que permitan producir nanopartículas de Ni, Fe y Co de tamaño crítico de acuerdo a los valores teóricos reportados por Leslie-Pelecky y Rieke (1996). La manera más utilizada para modificar la morfología de una muestra, es utilizando distintas temperaturas de sustrato al momento de su depósito. Por lo tanto, se depositaron muestras que presentaron comportamiento ferromagnético (figura 29), a diferentes temperaturas de sustrato (temperatura ambiente, 300 °C y 500 °C).

#### **III.4.1 Efecto de la temperatura de sustrato en la formación (morfología) y en el comportamiento magnético de las nanopartículas.**

Una vez encontradas las condiciones experimentales para poder depositar muestras con nanopartículas, se procedió a realizar depósitos que tengan aproximadamente la misma cantidad de material pero con diferentes características morfológicas. El objetivo de realizar estas muestras es buscar una relación entre el comportamiento magnético y las características morfológicas de las nanopartículas. Las muestras se produjeron con diferentes temperaturas de sustrato, manteniendo constantes ciertas condiciones de depósito tales como la cantidad de pulsos láser, la potencia del láser, frecuencia y distancia focal de la lente del láser.

Las primeras muestras de nanopartículas depositadas a distintas temperaturas de sustrato fueron las de cobalto, utilizando 200 pulsos de láser por muestra y temperaturas de sustrato al momento del depósito de: temperatura ambiente, 300 °C y 500 °C. Los resultados obtenidos del análisis de morfología utilizando la metodología de Tougaard indican que el material depositado en las muestras recubre al sustrato entre 0.75 y 0.86, con alturas en un intervalo de 7.5 a 8.5 nm. Los depósitos realizados a menor temperatura tienen menor altura pero mayor recubrimiento de sustrato, en comparación con muestras depositadas a mayores temperaturas.

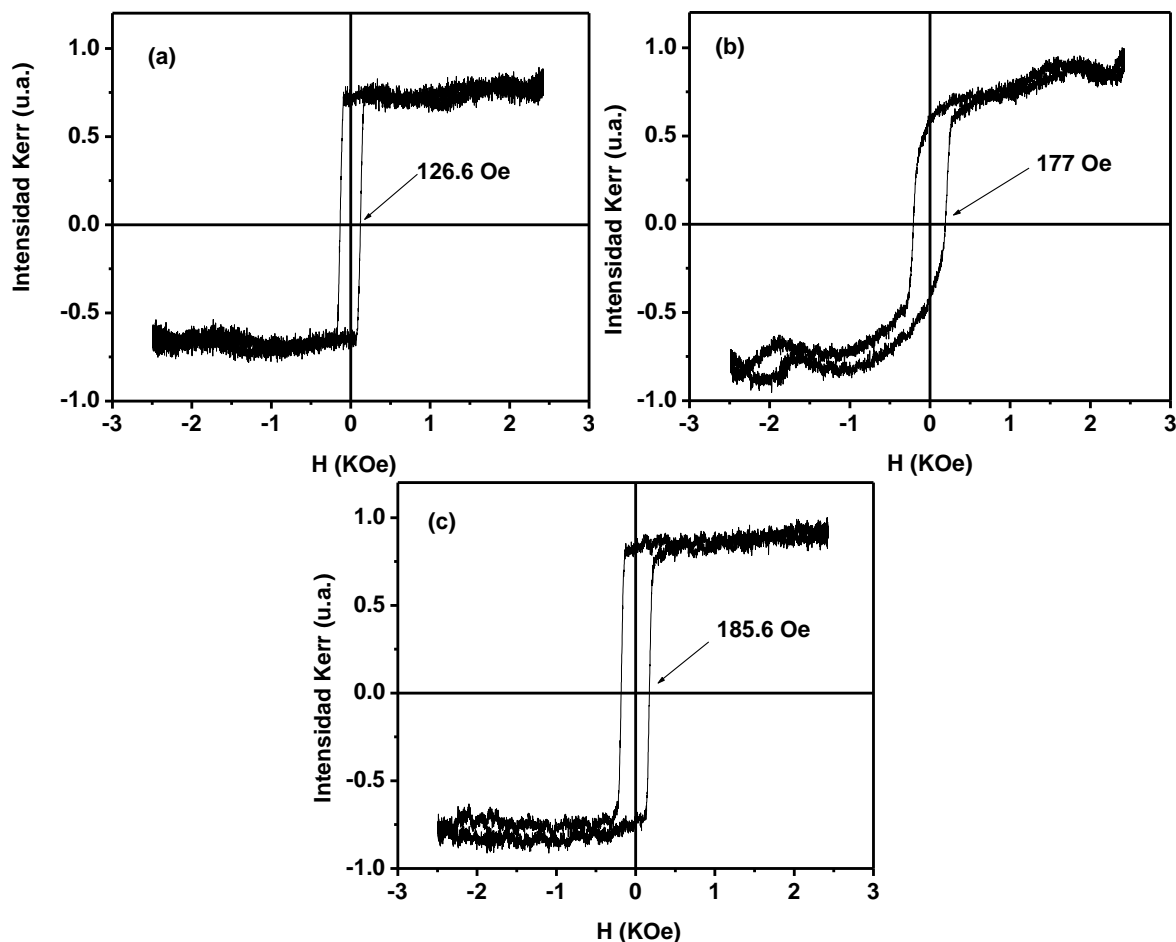
En la figura 33 observamos imágenes AFM de las muestras de Co, en las que se puede ver que si hay nanopartículas y que la temperatura de sustrato al momento del depósito si es un factor determinante en la formación de las nanopartículas. Debido a la marcada diferencia en tamaño y cantidad de nanopartículas entre la muestra depositada a 500 °C y las muestras depositadas a menor temperatura (temperatura ambiente y 300 °C). También se marcan medidas del tamaño promedio de las nanopartículas presentes en las muestras, sobresaliendo el tamaño de las nanopartículas formadas a mayor temperatura de sustrato, con un diámetro promedio de  $\approx 60$  nm, mientras que las nanopartículas formadas en la muestra depositada a temperatura ambiente, tuvieron un diámetro aproximado a 20 nm. Considerando que la única diferencia entre las muestras al momento de su depósito fue la temperatura de sustrato, se puede decir que el aumento de tamaño en las nanopartículas es provocado por la temperatura de sustrato. El aumento de tamaño se originó al momento de llegar el material al sustrato y encontrar una superficie con la suficiente temperatura para mantener en movimiento el material que llega al sustrato hasta unirse a material previamente depositado. Este aumento del material se conoce como coalescencia y su resultado son nanopartículas de mayor tamaño. Las densidades de nanopartículas en el caso del cobalto fueron de 796 nanopartículas/ $\mu\text{m}^2$  en la muestra depositada a temperatura ambiente, 640 nanopartículas/ $\mu\text{m}^2$  en la muestra depositada a 300 °C y 80 nanopartículas/ $\mu\text{m}^2$  en la muestra depositada a 500 °C. Estos resultados son consistentes con el principio de conservación de la materia, tomando en cuenta que en las tres muestras se depositó la misma cantidad de pulsos láser, se encontró que la muestra con menor número de nanopartículas, tuvo las nanopartículas de mayor tamaño.



**Figura 33:** Imágenes AFM de la serie de muestras de Co, producidas con 200 pulsos láser y una temperatura de sustrato de: (a) temperatura ambiente, (b) 300 °C y (c) 500 °C.

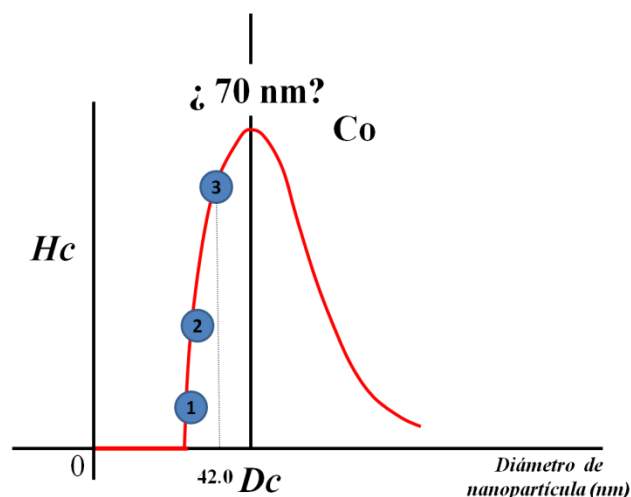
Los cambios morfológicos obtenidos en las muestras de cobalto depositadas a diferente temperatura de sustrato, son congruentes con el modelo de difusión y nucleación propuesto por Bansmann, *et al.*, (2005), en el cual señala que la densidad de partículas que se alojan en la superficie de un sustrato es menor en sustratos que se encuentran a mayor temperatura al momento del depósito.

El comportamiento magnético en las muestras de cobalto fue ferromagnético, conclusión derivada de los lazos de histéresis obtenidos de las muestras (figura 34). La muestra de cobalto más coercitiva fue la de nanopartículas de mayor tamaño.



**Figura 34:** Lazos de histéresis de la serie de muestras de Co, depositadas con 200 pulsos láser y a las siguientes temperaturas de sustrato: (a) temperatura ambiente, (b) 300 °C y (c) 500 °C.

Al comparar los resultados obtenidos en la caracterización magnética de las nanopartículas de cobalto en función del tamaño de nanopartícula, con el modelo de Leslie-Pelecky (figura 30). Se puede señalar que las nanopartículas de Co producidas en este trabajo se localizan en la región II del modelo con una tendencia hacia el  $D_c$ , al aumentar la temperatura de sustrato (figura 35). A partir de estos resultados, si se continuara aumentando la temperatura de sustrato para depositar nanopartículas de Co se podría alcanzar un tamaño mayor de nanopartícula, incluyendo al  $D_c$  (70 nm) teórico reportado en el trabajo de Leslie-Pelecky y Rieke (1996).



**Figura 35:** Campo coercitivo ( $H_c$ ) como función del diámetro promedio de las nanopartículas de Co depositadas con las siguientes condiciones: (1) temperatura ambiente y 200 pulsos láser, (2) 300 °C y 200 pulsos láser, (3) 500 °C y 200 pulsos láser.

Sin embargo, al depositar muestras de Co a mayores temperaturas de sustrato, se corre el riesgo de que el Co reaccione con el sustrato formando un nuevo compuesto. Otra opción que posiblemente permita producir nanopartículas de Co de mayor tamaño sería modificar condiciones de depósito como potencia del láser, frecuencia, distancia focal entre otras, que son referentes de un experimento diferente al realizado en esta tesis.

En la tabla II, se presentan de manera resumida los resultados del estudio morfológico (por Tougaard y las medidas de diámetro por AFM corregidas) y caracterización magnética de las nanopartículas de Co depositadas a temperatura ambiente, 300 °C y 500 °C.

**Tabla II:** Temperatura de sustrato, altura, recubrimiento, ARMCC, diámetro corregido de AFM, campo coercitivo medido por MOKE y densidad de nanopartículas para las nanopartículas de cobalto depositadas con 200 pulsos de láser.

Temp.	Altura ( $\pm 0.5$ nm)	Recubrimiento ( $\pm 0.05$ )	ARMCC (nm)	Diámetro (nm)*	$H_c$ (Oe)	Densidad (nanopart./ $\mu\text{m}^2$ )
Amb.	7.5	0.86	6.5	11.1	126.6	796
300°C	7.9	0.85	6.7	22.8	177.0	640
500°C	8.5	0.76	6.5	42.4	185.6	80

De los trabajos reportados en la literatura que analizan el comportamiento magnético de nanopartículas en función de la morfología (principalmente de su tamaño), destacamos el trabajo de Kalska, *et al.*, (2002), en el que producen nanopartículas de cobalto por métodos químicos, con tamaños de nanopartícula de 8, 10 y 12 nm. Las de 8 nm no presentaron respuesta al aplicarles campo magnético, las de 10 nm presentaron un comportamiento paramagnético y las de 12 nm fueron ferromagnéticas.

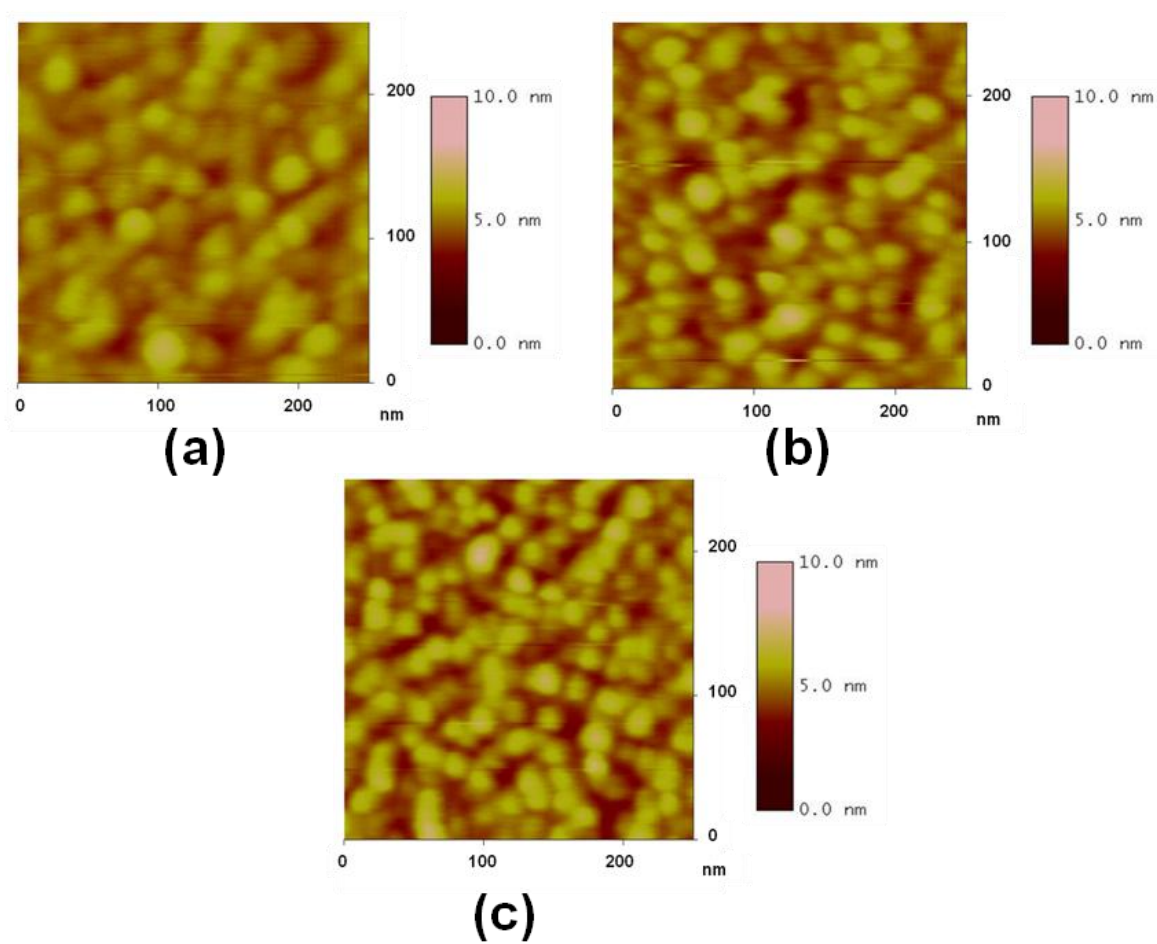
En el 2007, Clavero C., *et al.*, producen nanopartículas de cobalto con tamaños muy uniformes y diámetros aproximados a 2 nm (muy por debajo de los tamaños de nanopartícula obtenidos en este trabajo), el comportamiento magnético en estas nanopartículas fue paramagnético.

Las siguientes muestras ferromagnéticas depositadas en este trabajo fueron de hierro, empleando 150 pulsos de láser por muestra, con las siguientes temperaturas de sustrato: temperatura ambiente, 300 °C y 500 °C. Los resultados obtenidos del estudio morfológico usando la metodología de Tougaard, mostraron que los depósitos tienen recubrimientos entre 0.80 y 0.90. Al igual que en el cobalto, la muestra de hierro depositada a mayor temperatura presentó el menor recubrimiento. Con respecto a las alturas del material depositado fueron generalmente alrededor de 5 nm.

En la figura 36, se muestran imágenes AFM de las muestras de hierro depositadas a diferentes temperaturas de sustrato, en ellas se puede observar la disminución en el recubrimiento provocado por mayor temperatura de sustrato al formarse las nanopartículas. También se puede corroborar una vez más la coherencia entre las imágenes de AFM y las predicciones obtenidas por Tougaard, al tener mayor detalle de la forma y distribución de las nanopartículas. Dichas nanopartículas presentan una aparente forma circular con una distribución regular en tamaños, pero con distintas densidades (1996, 1792 y 1680 naopart./ $\mu\text{m}^2$  en las muestras depositadas a temperatura ambiente, 300 °C y 500 °C, respectivamente).

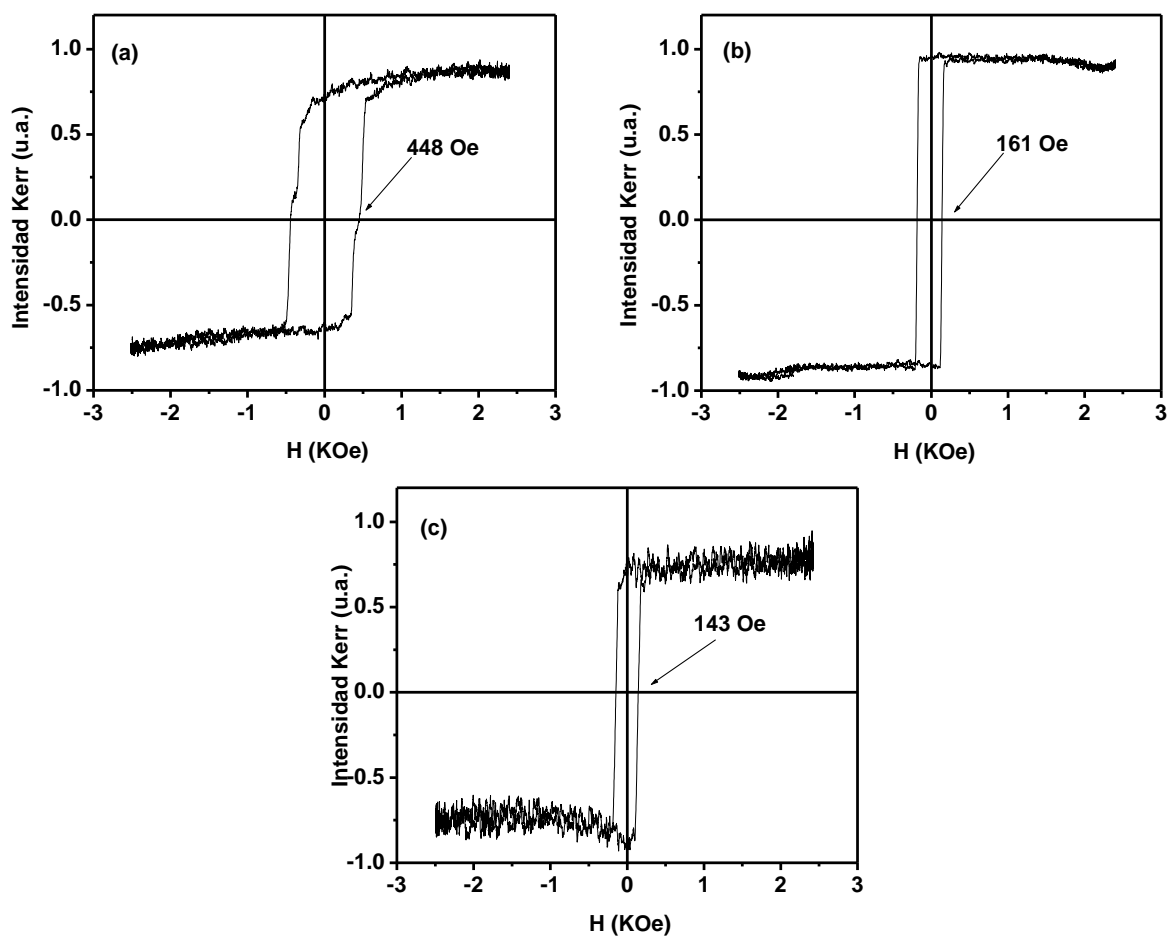
El comportamiento magnético de las nanopartículas de hierro fue ferromagnético y se puede ver en sus respectivos lazos de histéresis (figura 37). De esta serie destacamos la muestra depositada a temperatura ambiente, ya que presentó la mayor coercitividad de todas las muestras producidas en este trabajo (448 Oe de campo coercitivo medidos a

temperatura ambiente), además de superar a los valores de coercitividad reportados en la literatura. Analizando la coercitividad de las nanopartículas de hierro en función del tamaño de las nanopartículas, en la figura 37, se puede ver que la muestra de mayor coercitividad fue la muestra con nanopartículas de menor tamaño (5.8 nm).



**Figura 36:** Muestras de Fe, depositadas con 150 pulsos láser y a las siguientes temperaturas de sustrato: (a) temperatura ambiente, (b) 300 °C, (c) 500 °C.





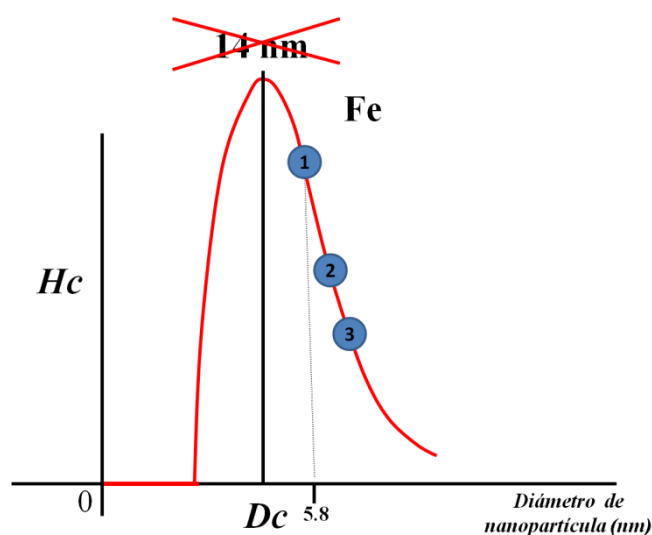
**Figura 37:** Lazos de histéresis de las muestras de Fe depositadas con 150 pulsos láser a distintas temperaturas de sustrato: (a) temperatura ambiente, (b) 300 °C, (c) 500 °C.

**Tabla III:** Temperatura de sustrato, altura, recubrimiento, ARMCC, diámetro corregido de AFM, campo coercitivo medido por MOKE y densidad de nanopartículas para las nanopartículas de hierro depositadas con 150 pulsos de láser.

Temp.	Altura (±0.5 nm)	Recubrimiento (±0.05)	ARMCC (nm)	Diámetro (nm)*	H <sub>c</sub> (Oe)	Densidad (nanopart./μm <sup>2</sup> )
Amb.	5.5	0.90	4.9	5.8	448	1996
300 °C	5.5	0.90	4.9	7.2	161	1792
500 °C	5.7	0.82	4.6	8.3	143	1680

El valor de coercitividad presentado en la muestra de nanopartículas de Fe depositadas a temperatura ambiente permite proponer a las condiciones experimentales con las que se produjo esta muestra, como condiciones óptimas para producir nanopartículas de Fe con amplias posibilidades de ser utilizadas en aplicaciones tecnológicas destacando el área de almacenamiento de información.

Con respecto al modelo de Leslie-Pelecky (figura 30), se puede mencionar que las nanopartículas de Fe, se localiza en la región III, debido a que se tiene una tendencia de disminución en el campo coercitivo al aumentar el tamaño de nanopartícula, pues hay una transición de una máxima coercitividad a una menor. Con respecto al tamaño crítico de nanopartículas de Fe (14 nm) reportado en el trabajo de Leslie-Pelecky y Rieke (1996), no fue posible de obtener en este trabajo. Ya que de seguir aumentando el tamaño de nanopartícula, la coercitividad disminuirá de acuerdo a la tendencia mostrada en la tabla III. Lo que lleva a suponer que el tamaño crítico de las nanopartículas de hierro es menor al reportado por Leslie-Pelecky y Rieke (1996), y deberá estar alrededor de 5.8 nm (figura 38).

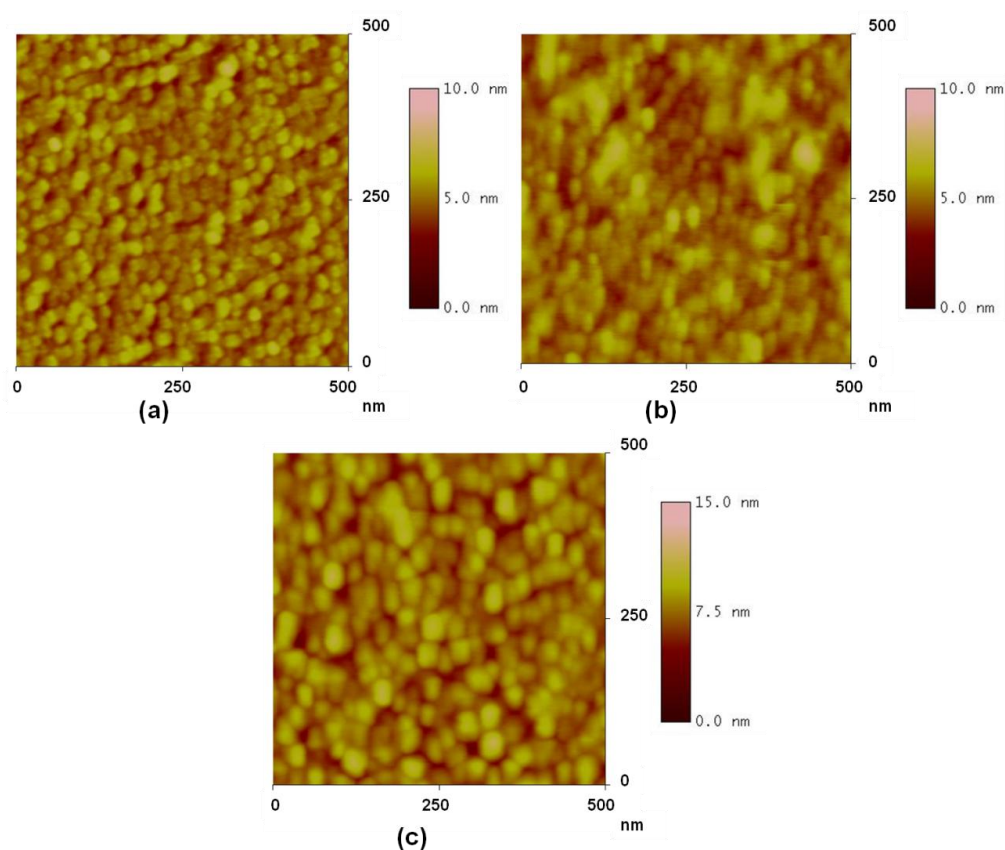


**Figura 38:** Campo coercitivo ( $H_c$ ) como función del diámetro de las nanopartículas de Fe depositadas con las siguientes condiciones: (1) temperatura ambiente y 150 pulsos láser, (2) 300 °C y 150 pulsos láser, (3) 500 °C y 150 pulsos láser.

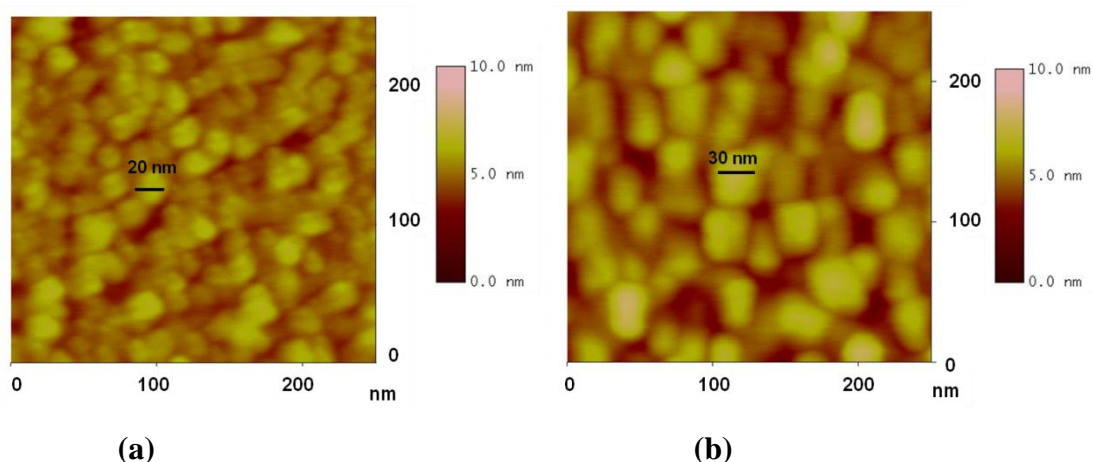
Al revisar en la literatura se encontraron trabajos en los que se reporta la producción de nanopartículas de hierro, como el trabajo de Kumar, *et al.*, en el 2004 en el que producen nanopartículas de hierro con diámetros de 4.5 y 9 nm, los resultados de caracterización magnética señalan que la muestra con nanopartículas de 4.5 nm fue paramagnética y que la muestra de nanopartículas de 9 nm tuvo un campo coercitivo de 100 Oe (coercitividad menor a la alcanzada por la muestra de nanopartículas depositada a temperatura ambiente en este trabajo). Otro trabajo reportado en la literatura en el que utilizan ablación láser para producir nanopartículas de hierro, fue realizado por De la Cruz y Cota-Araiza, en el 2000, en el que producen nanopartículas con un diámetro promedio de 10 nm, sin embargo, en ese trabajo no se presentan resultados de análisis de comportamiento magnético.

La última serie de muestras que se produjo en este trabajo fue de níquel, depositadas con 200 pulsos de láser con distintas temperaturas de sustrato (temperatura ambiente, 300 °C y 500 °C). Los resultados de análisis morfológico usando la metodología de Tougaard mostraron que el material depositado tiene una altura aproximada a 5 nm y que recubre la superficie del sustrato en un factor entre 0.70 y 0.90. La muestra depositada a 500 °C, presentó el menor recubrimiento en comparación con las muestras depositadas a menores temperaturas. Con la intención de conocer más detalle de la morfología presente en las muestras, se obtuvieron imágenes utilizando un AFM (figura 39). De las imágenes sobresale el aumento de tamaño entre las nanopartículas depositadas a temperatura ambiente que tuvieron el menor tamaño ( $\approx 20$  nm, figura 40 (a)) y las que se formaron en las muestras depositadas a 500 °C que alcanzaron un mayor tamaño ( $\approx 30$  nm, figura 40 (b)), independiente del tamaño ambas muestras presentaron distribuciones de nanopartículas muy homogéneas. Por otro lado, la muestra depositada a 300 °C (figura 39(b)) puede ser señalada como punto de referencia, pues en esta muestra comienzan a aparecer indicios de coalescencia entre las nanopartículas para formar nanopartículas de mayor tamaño. En la figura 39 (b), se puede apreciar nanopartículas similares en tamaño y forma a las depositadas a temperatura ambiente y en la parte superior de la imagen empieza a presentarse las nanopartículas originadas de la coalescencia que al final genera nanopartículas de tamaños similares a las nanopartículas depositadas a 500 °C.

Con la intención de observar con mayor claridad la forma y tamaño de las nanopartículas, en la figura 40 se presenta un acercamiento de la imagen obtenida para la muestra de níquel depositada a temperatura ambiente y a 500 °C, encontrando una diferencia de tamaños aproximada de 10 nm. Las nanopartículas de mayor tamaño fueron las que se formaron a mayor temperatura de sustrato. A partir de la figura 40, fue posible estimar la cantidad de nanopartículas por área, encontrando una densidad de 1992 nanopartículas/ $\mu\text{m}^2$  en la muestra depositada a temperatura ambiente y una densidad de 960 nanopartículas/ $\mu\text{m}^2$  en la muestra depositada a 500 °C.



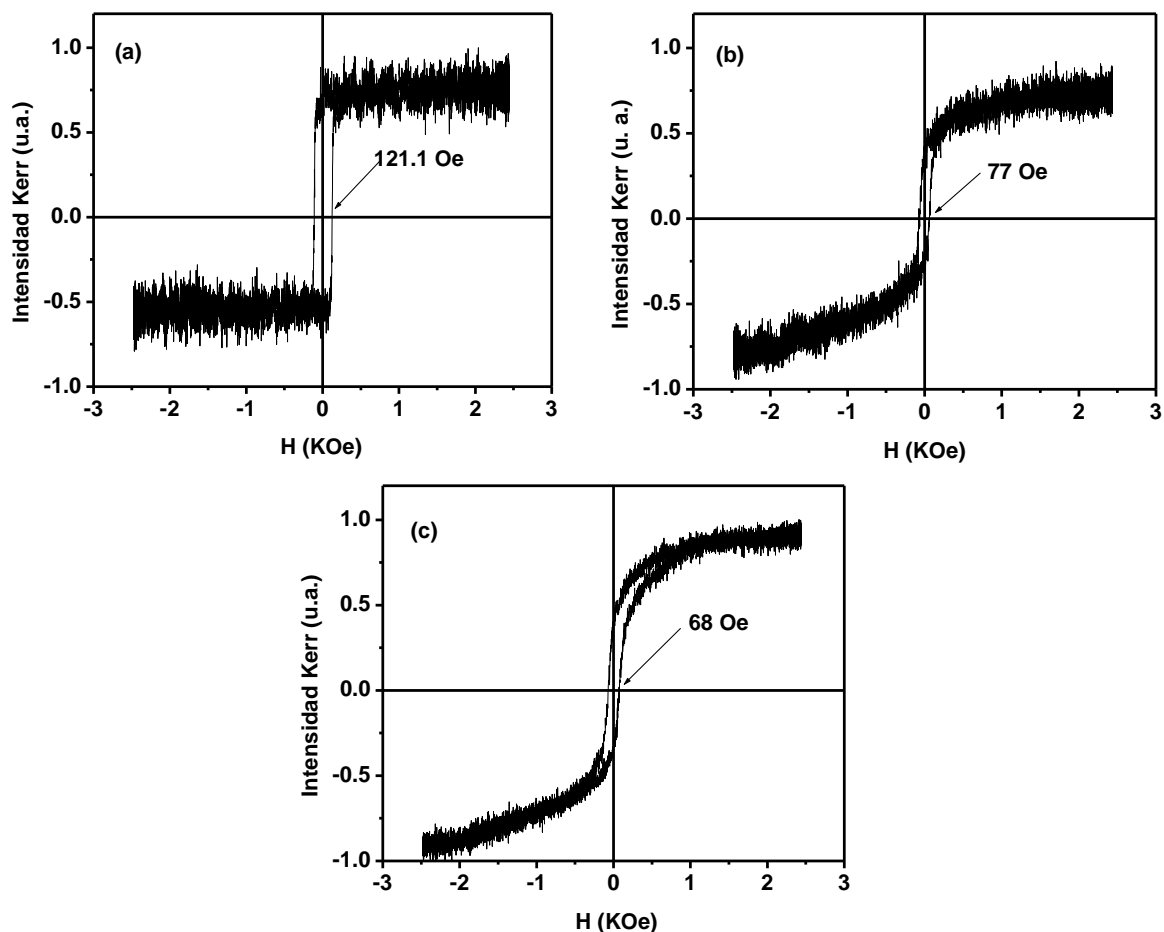
**Figura 39:** Imágenes de AFM de la serie de muestras de Ni, producidas con 200 pulsos láser a las siguientes temperaturas de sustrato: (a) temperatura ambiente, (b) 300 °C y (c) 500 °C.



**Figura 40:** Amplificación de las imágenes de AFM tomadas a las muestras de Ni presentada en la parte (a) y (c) de la figura 39.

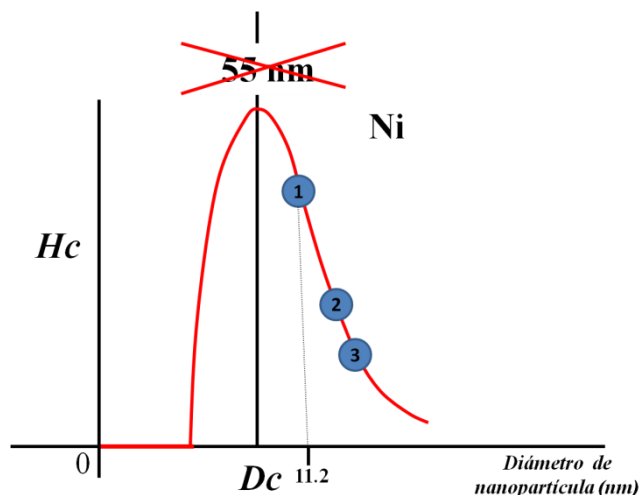
El comportamiento magnético en las muestras de níquel fue ferromagnético de acuerdo a los lazos de histéresis presentes en las tres muestras (ver figura 41), los campos coercitivos de las muestras estuvieron entre 68 y 121 Oe, manifestando la menor coercitividad la muestra depositada a 500°C y la mayor coercitividad (121 Oe) se presentó en la muestra depositada a temperatura ambiente cuyas nanopartículas tienen el menor tamaño.

A partir de los resultados obtenidos de las nanopartículas de Ni, se puede señalar que la temperatura de sustrato es un factor que modifica el tamaño y forma de las nanopartículas, pues a pesar de no presentar un aumento considerable en altura, si se tiene un aumento en el diámetro al pasar de 11.2 a 21.6 nm. Lo que hace suponer una transición en la morfología de las nanopartículas al pasar de esferas a discos.



**Figura 41:** Lazos de histéresis de la serie de depósitos de Ni, producidas con 200 pulsos láser y a las siguientes temperaturas de sustrato: (a) temperatura ambiente, (b) 300 °C y (c) 500 °C.

Con respecto a los resultados de la caracterización magnética (figura 41), de las nanopartículas de Ni la muestra con nanopartículas de menor tamaño (11.2 nm), fue la que tuvo la mayor coercitividad (misma situación que en las nanopartículas de Fe). Las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo no produjeron una muestra con nanopartículas de tamaño crítico (55 nm) según el trabajo de Leslie-Pelecky y Rieke, (1996), en la que se tenga una alta coercitividad. Por lo tanto, la posición de esta serie de nanopartículas de Ni se encuentra en la región III del modelo de Leslie-Pelecky. Con respecto al tamaño crítico de nanopartícula en este trabajo se puede suponer que está alrededor de 11.2 nm (figura 42).



**Figura 42:** Campo coercitivo ( $H_c$ ) como función del diámetro promedio de las nanopartículas de Ni depositadas con las siguientes condiciones: (1) temperatura ambiente y 200 pulsos láser, (2) 300 °C y 200 pulsos láser, (3) 500 °C y 200 pulsos láser.

En la tabla IV, se presentan de manera resumida los datos del estudio morfológico (por Tougaard y las medidas de diámetro por AFM corregidas) y caracterización magnética de las nanopartículas de Ni depositadas a temperatura ambiente, 300 °C y 500 °C.

**Tabla IV:** Temperatura de sustrato, altura, recubrimiento, ARMCC, diámetro corregido de AFM, campo coercitivo medido por MOKE y densidad de nanopartículas para las nanopartículas de níquel depositadas con 200 pulsos de láser.

Temp.	Altura ( $\pm 0.5$ nm)	Recubrimiento ( $\pm 0.05$ )	ARMCC (nm)	Diámetro (nm)*	$H_c$ (Oe)	Densidad (nanopart./ $\mu\text{m}^2$ )
Amb.	5.0	0.88	4.4	11.2	121.1	1992
300 °C	5.0	0.82	4.1	14.1	77	1316
500 °C	5.3	0.69	3.7	21.6	68	960

Los trabajos publicados en los que se han producido nanopartículas de Ni, en el 2004, Ausanio, *et al.*, producen nanopartículas de Ni por ablación láser, de forma elipsoidal con tamaños manipulables modificando la energía del láser al momento del depósito y encontraron que las nanopartículas de mayor tamaño presentaron una menor coercitividad en comparación con las de menor tamaño. Esta tendencia en la coercitividad de los sistemas de nanopartículas de Ni se puede generalizar, al considerar que las muestras producidas en

este trabajo se comportan igual (figura 41). También en el 2004, Kumar, *et al.*, producen nanopartículas de níquel a 500 °C, las cuales adoptan una morfología similar a la de las nanopartículas producidas en este trabajo a 500 °C, pues las nanopartículas de Kumar tienen diámetros promedio de 17 nm y altura de 9 nm, que presentaron una coercitividad de 25 Oe al ser medida a temperatura ambiente (por debajo de la coercitividad alcanzada en las muestras de níquel de este trabajo), pero a medida que se disminuyó la temperatura de medición se alcanzó una coercitividad de 550 Oe a 10 °K. Por otro lado, en el 2006, Zhu, *et al.*, utilizaron la técnica de implantación de iones, para producir nanopartículas de Ni a temperatura ambiente, éstas presentaron una forma casi esférica con diámetros entre 3 y 5 nm, que fue imposible magnetizar, posteriormente las muestras de nanopartículas fueron sometidas a un recocido a 900°C, provocando la fusión de las nanopartículas para obtener nanopartículas con diámetros entre 8 y 10 nm, pero de igual forma no fue posible magnetizarlas a temperatura ambiente. El comportamiento magnético fue medido a 10 °K.

De acuerdo a los resultados obtenidos de los estudios de composición química, morfología y comportamiento magnético realizados a las muestras con nanopartículas de hierro, níquel y cobalto depositadas en este trabajo, se comprobó que la ablación láser es una técnica apropiada para producir nanopartículas ferromagnéticas. También se debe resaltar que en este trabajo se encontraron condiciones experimentales adecuadas para producir nanopartículas de Fe con alta coercitividad, que puede ser aprovechada en aplicaciones tecnológicas en el área de almacenado de información.

Además, al revisar y comparar los resultados obtenidos en este trabajo con los trabajos previamente citados, encontramos bastantes similitudes en tamaños, formas, distribución y densidad de las nanopartículas, pero marcadas diferencias en el comportamiento magnético, pues en este trabajo se encontró el comportamiento ferromagnético en todas las nanopartículas a temperatura ambiente, lo cual representa una clara ventaja en posibles aplicaciones tecnológicas debido a que casi todos los dispositivos tecnológicos trabajan a temperatura ambiente.

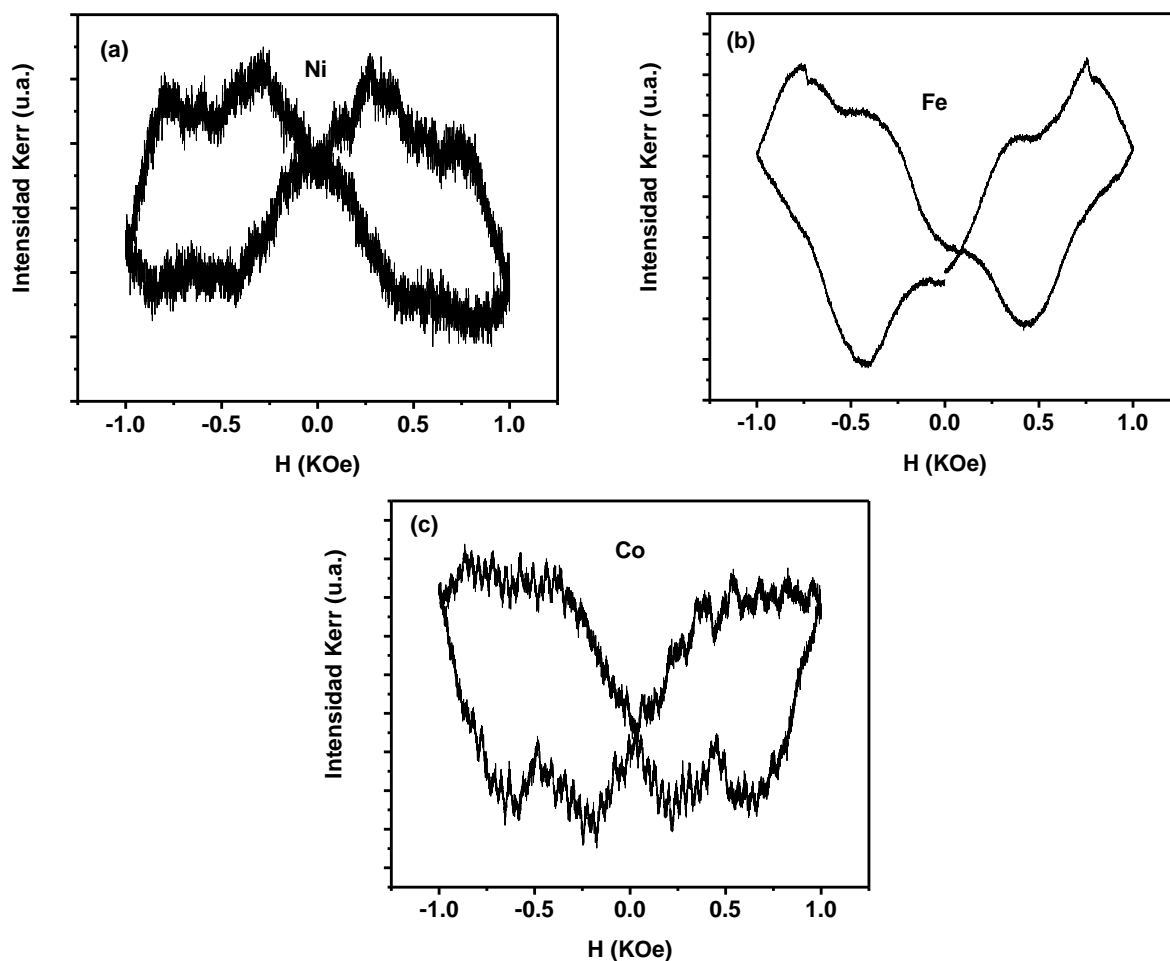


### III. 5 Comportamiento magnético en función del número de pulsos láser

Una vez lograda la producción de las nanopartículas ferromagnéticas (tabla I), se produjo una nueva serie de muestras de níquel, hierro y cobalto depositadas con 100 pulsos de láser por muestra a temperatura ambiente. Los resultados del estudio morfológico de estas muestras, nos indican que el material depositado genera recubrimientos de sustrato entre 0.50 y 0.75 aproximadamente y alturas entre 4.0 y 5.5 nm, lo que permite suponer que de haber nanopartículas en las muestras, estarán distribuidas en el sustrato de manera aleatoria al haber poca cantidad de material en el sustrato. Con estas características morfológicas, las muestras tendrán potenciales aplicaciones tecnológicas, tanto en catálisis (en reacciones de oxidación y reducción), como en la industria del almacenamiento de información ya que cada nanopartícula representará un dominio magnético independiente para guardar información. Sin embargo, al llevar a cabo la caracterización magnética de las muestras, no se encontró ninguna respuesta que manifestara algún tipo de comportamiento magnético (figura 43). Se puede suponer que las nanopartículas que conforman las muestras son pocas, pequeñas y dispersas, de tal manera que al analizar su comportamiento magnético por MOKE, el equipo no tiene la resolución suficiente para mostrar su comportamiento magnético. En la tabla V, se resumen las principales características de la serie de muestras depositadas con 100 pulsos láser a temperatura ambiente.

**Tabla V:** Elemento depositado, altura, recubrimiento, ARMCC y campo coercitivo de las muestras depositadas con 100 pulsos de láser a temperatura ambiente.

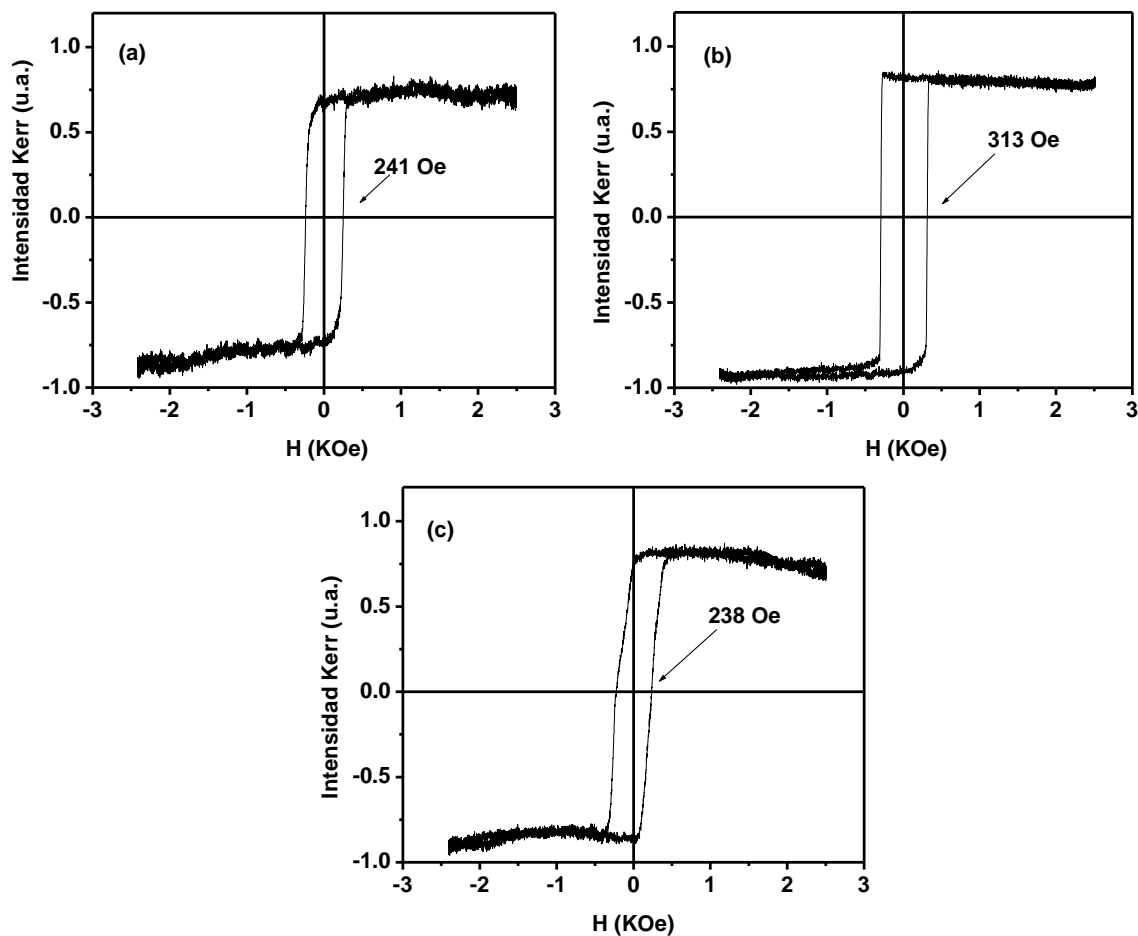
<b>Elemento</b>	<b>Altura (<math>\pm 0.5</math> nm)</b>	<b>Recubrimiento (<math>\pm 0.05</math>)</b>	<b>ARMCC (nm)</b>	<b><math>H_c</math> (Oe)</b>
Ni	5.5	0.76	4.1	¿?
Fe	4.0	0.60	2.4	¿?
Co	4.0	0.50	2.0	¿?



**Figura 43:** Respuesta típica de las muestras de (a) Ni, (b) Fe y (c) Co, depositadas con 100 pulsos de láser a temperatura ambiente, al ser analizado su carácter magnético utilizando la técnica MOKE.

En el caso de las muestras obtenidas al final de los experimentos película/sustrato, se analizó su carácter magnético por MOKE. Los resultados indican que las muestras son ferromagnéticas, de acuerdo a los lazos de histéresis obtenidos (figura 44). La muestra de hierro fue la que presentó la mayor coercitividad ( $\sim 313$  Oe), en comparación con el níquel y el cobalto que presentaron una coercitividad muy similar ( $\sim 240$  Oe).

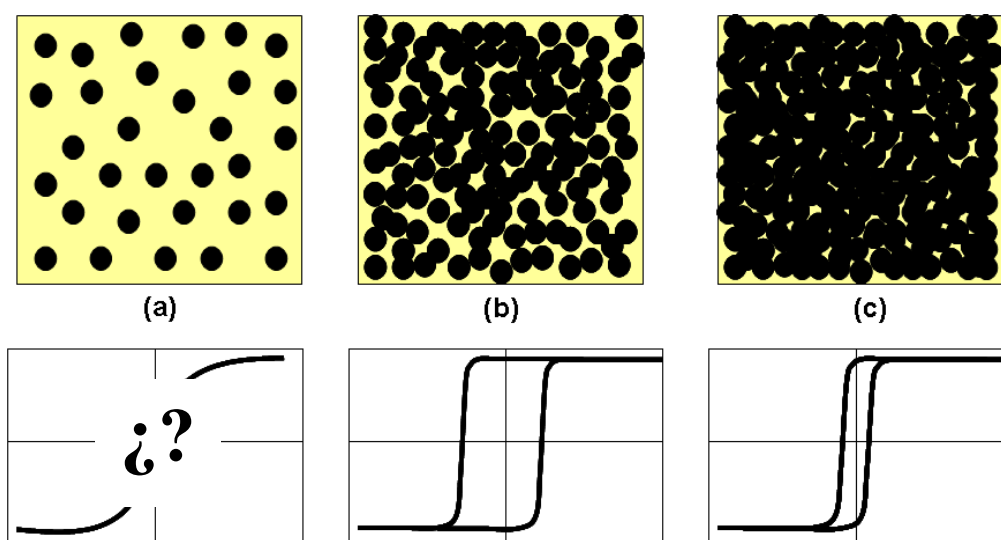
Estos resultados (figura 44), en conjunto con los obtenidos de la serie depositada con 150 y 200 pulsos de láser (figura 29), así como las muestras depositadas con 100 pulsos de láser (figura 43), se tomaron como base para establecer un modelo que relacione al comportamiento magnético de una muestra en función de la cantidad de pulsos láser utilizados para su depósito.



**Figura 44:** Lazos de histéresis de las muestras obtenidas al terminar los experimentos película/sustrato realizados a temperatura ambiente para: (a) níquel, (b) hierro y (c) cobalto.

En la figura 45, se presenta un modelo secuencial que representa a distintas muestras de Fe depositadas por PLD, con idénticas condiciones de depósito (potencia del láser, frecuencia, temperatura de sustrato, etc), pero utilizando distintas cantidades de pulsos de láser por muestra. La figura 45 (a), simboliza a la muestra que tienen poco material depositado (muestras depositadas con 100 pulsos láser), que se pueden suponer compuestas de nanopartículas con un tamaño insuficiente para mantener una magnetización remanente, ya que la energía térmica propia del sistema altera cualquier posible ordenamiento magnético (Shiratsuchi, *et al.*, 2007). Por lo tanto, la muestra de esta etapa probablemente sea paramagnética de acuerdo al modelo de Leslie-Pelecky (figura 30). De ser así, cualquier aplicación en área de almacenamiento de información, quedaría

descartada. Sin embargo, podrían ser excelentes candidatas en aplicaciones catalíticas debido a su tamaño en escala de nanómetros, ya que se tendrá un material con gran área superficial. Esta característica es determinante en procesos de oxidación reducción. En la figura 45 (b), se presenta a las muestras compuestas de nanopartículas ferromagnéticas (muestras depositadas 150 pulsos láser). En la figura 45 (c), se presenta a la muestra con una cantidad de material depositado tan alta, que forma una película delgada ferromagnética. Su coercitividad fue menor a la presentada por la muestra de 150 pulsos láser, probablemente debido a que toda la muestra se pueda comportar como un sólo dominio magnético de gran tamaño y que al final se dificulte menos su desmagnetización.



**Figura 45:** Esquema de la relación entre los pulsos depositados y el comportamiento magnético en muestras de Fe cuando (a) hay poco material (probablemente nanopartículas), (b) nanopartículas sin formar una película y (c) película delgada.

En el caso del Ni y Co las películas delgadas fueron las muestras de mayor coercitividad, a diferencia del Fe en el que la muestra de nanopartículas fue la de mayor coercitividad. Por lo tanto, el modelo de comportamiento magnético en función de la cantidad de material depositado mostrado en la figura 45, no se puede generalizar para el Ni, Fe y Co. Pues al parecer las causas que originan el comportamiento magnético en las películas delgadas son diferentes a las de un sistema de nanopartículas.

Analizando los resultados de este estudio, se tiene que las muestras con un ARMCC mayor de 4 nm y recubrimientos superiores a 0.80, serán ferromagnéticas (muestras de nanopartículas y películas delgadas). Con respecto a las muestras de mayor potencial para aplicaciones en almacenamiento de información, en el caso Ni y Co, serían las películas delgadas y en el hierro, sería la muestra de nanopartículas.

Con respecto a los trabajos reportados en la literatura, en el 2007, Shiratsuchi Y., *et al.*, reportan la producción de películas ultra delgadas de hierro y de cobalto por ablación láser, formadas en el criterio Volver- Webber (lo que significa que sus películas son discontinuas al estar constituidas por nanopartículas o cúmulos de material aglomerado) y encontraron que el comportamiento magnético en las películas con grosores equivalentes o superiores a los 3 nm fue ferromagnético y por debajo de este grosor fue paramagnético a diferencia de nuestro trabajo en el que se propone como grosor crítico los 4 nm. Otro trabajo relacionado con el comportamiento magnético en función de la cantidad de material depositado es el de Pradhan, (2003), en el que produce capas de Ni utilizando ablación láser, dichas capas están compuestas por nanopartículas de formas esféricas con una variedad de diámetros entre 10 y 100 nm. La máxima coercitividad en estos sistemas se presentó al tener una sola capa de nanopartículas con un valor  $\sim 100$  Oe al ser comparada con la coercitividad alcanzada por las muestras formadas por 5 capas  $\sim 50$  Oe.

## Capítulo IV

---

### Conclusiones

---

En el desarrollo de este trabajo fue posible encontrar las condiciones de depósito óptimas para la formación de nanopartículas de hierro, níquel y cobalto sobre zafiro, utilizando la técnica de depósito por ablación láser, con comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente a diferencia de trabajos reportados en la literatura. Dichas condiciones se establecieron después de realizar experimentos película/sustrato de cada uno de los elementos estudiados. En estos experimentos se utilizó la espectroscopia XPS para comprobar que se hubiera depositado el material apropiado para formar las nanopartículas y a la vez monitorear su desarrollo.

Para producir nanopartículas ferromagnéticas con PLD a temperatura ambiente, es necesario utilizar 150 pulsos de láser para muestras de Fe y 200 pulsos de láser para muestras de Ni o Co, de acuerdo a los resultados obtenidos en los estudios de morfología utilizando la metodología de Tougaard en los experimentos película/sustrato y los resultados obtenidos por MOKE. Estas cantidades de pulsos láser son adecuadas para producir nanopartículas, ya que las muestras que se depositen contarán con la cantidad de material suficiente para no formar una película delgada. Al depositar las muestras se encontró que la morfología adoptada por el material depositado fue de nanopartículas independientes, teniendo un crecimiento tipo Vollmer-Weber (VW), de acuerdo a las imágenes obtenidas por AFM. En las imágenes se corroboró que la forma del material depositado es de nanopartículas muy homogéneas en forma y tamaños. De acuerdo a los resultados obtenidos por MOKE, la muestra con mayor coercitividad fue la de Fe, cuando es depositada con 150 pulsos láser a temperatura ambiente.

La temperatura de sustrato al momento del depósito fue un factor que modificó los tamaños de nanopartícula en las muestras. Las nanopartículas alcanzaron su mayor tamaño cuando fueron depositadas a mayor temperatura de sustrato, los incrementos de tamaño de nanopartícula fueron más evidentes al comparar los diámetros entre las muestras depositadas a temperatura ambiente y las muestras depositadas a 500 °C, con valores de 5.8 a 8.3 nm en el Fe, de 11.2 a 21.6 nm en el Ni y de 11.1 a 42.4 nm en el Co.

El campo coercitivo de las nanopartículas fue dependiente del tamaño de la nanopartícula. En el caso del Co se obtuvo la mayor coercitividad en las nanopartículas de mayor tamaño (42.4 nm), a diferencia de las nanopartículas de Ni y Fe que presentaron la menor coercitividad al tener el mayor tamaño 21.6 y 8.3 nm, respectivamente. Al comparar los tamaños de nanopartícula obtenidos en este trabajo con los valores de tamaño crítico (tamaño en el que se presenta la mayor coercitividad por nanopartícula) reportados en el modelo de Leslie-Pelecky y Rieke (figura 30), se observó que el tamaño crítico para las nanopartículas de Ni y Fe debe estar por debajo del valor reportado en el modelo (55 y 14 nm, respectivamente), a diferencia del Co donde el mayor tamaño de las nanopartículas obtenidas en este trabajo, se aproximó al valor de tamaño crítico reportado en el modelo (70 nm).

Con respecto al comportamiento magnético de las muestras depositadas a temperatura ambiente, utilizando diferentes cantidades de pulsos láser. Se encontró que las muestras con recubrimientos superiores a 0.80, fueron ferromagnéticas (muestras de nanopartículas y películas delgadas). Las muestras de Fe, Ni y Co, depositadas con 100 pulsos láser no presentaron comportamiento ferromagnético, quedando descartadas para aplicaciones en el área de almacenamiento de información. Sin embargo, al estar constituidas por nanopartículas independientes y bien definidas resultan candidatas ideales en el área de catálisis (en particular para reacciones de oxidación reducción).

Las muestras de mayor potencial para aplicaciones en almacenamiento de información, en el caso Ni y Co, serán las películas delgadas depositadas a temperatura ambiente y en el caso del hierro, será la muestra de nanopartículas depositada a temperatura ambiente con 150 pulsos láser. Al ser las muestras de mayor coercitividad de cada uno de los elementos.

## Referencias

- Albrecht T. R., P. Grütter, D. Horne, y D. Rugar, 1991. “*Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity*”, J. Appl. Phys. **69**: 668-673.
  
- Ausanio G., A. C. Barone, V. Iannotti, L. Lanotte, S. Amoruso, R. Bruzzese y M. Vitiello, 2004. “*Magnetic and morphological characteristics of nickel nanoparticles films produced by femtosecond laser ablation*”. Appl. Phys. Lett. **85** (18): 4103-4105.
  
- Avalos B. y M.J. Yacaman, 1982. “*On the visibility of small metallic particles on crystalline substrate*”. Ultramicroscopy. **10**: 211-215.
  
- Baibich M. N., J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich y J. Chazelas, 1988. “*Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices*”. Phys. Rev. Lett. **61** (21): 2472-2475.
  
- Bander M., D.L. Mills, 1988. “*Ferromagnetism of ultrathin films*”. Phys. Rev. B **38** (16): 12015-12018.
  
- Bansmann J., S.H. Baker, C. Binns, J.A. Blackman, J.-P. Bucher, J. Dorantes, Dávila, V. Dupuis, L. Favre, D. Kechrakos y A. Kleibert, 2005. “*Magnetic and structural properties of isolated and assembled clusters*”. Surf. Science Rep. **56**: 189-275.
  
- Batlle X. y A. Labarta, 2002. “*Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties*”. Journal of Physics D: Applied Physics **35** (6): R15-R42.
  
- Binnig G., C. F. Quate y Ch. Gerber, 1986. “*Atomic Force Microscope*”. Phys. Rev. Lett. **56** (9): 930-933.



- Campbell C. T., 1997. “*Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces: structural, electronic and chemisorptive properties*”. Surf. Sci. Rep. **27**: 1-111.
  
- Cesteros Y., P. Salagre, F. Medina y J.E. Sueiras, 2000. “*Synthesis and characterization of several Ni/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts active for the 1,2,4-trichlorobenzene hydrodechlorination*” Applied Catalysis B: Environmental **25**: 213-227.
  
- Cherief N., Givord D., Liénard K., McGrath O.F.K., Rebouillat J.P., Robaut F. y Souche Y., 1993. “*Laser ablation deposition y magnetic characterization of metallic thin films based on rare earth and transition metals*”. J. Magn. Magn. Mater. **121**: 94-101.
  
- Chrisey, D. B. y G. K. Hubler, 1994. “*Pulsed Laser Deposition of Thin Films*”. John Wiley y Sons, Inc. Primera edición. New York. 613 pp.
  
- Clavero Pérez, C. 2006. “*Efectos de matriz y tamaño en las propiedades magnéticas y magnetoópticas de nanopartículas magnéticas*”. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid España. 234 pp.
  
- Clavero Pérez, C., G. Armelles, J. Margueritat, J. Gonzalo, M. García del Muro, A. Labarta y X. Batlle. 2007. “*Interface effects in the magneto-optical properties of Co nanoparticles in dielectric matrix*”. Appl. Phys. Lett. **90** (182506): 1-3.
  
- Corciovei A., 1963, “*Spin-wave theory of ferromagnetic thin films*”. Physical Review **130** (6): 2223-2229.
  
- Cruz M. P., J. A. Díaz y J. M. Siqueiros, 2004. “*Si(100) Wafers cleaned by laser ablation*”. Inter. Journal of Modern Physics B, **18** (23, 24): 3169-3176.
  
- De la Cruz W. y L. Cota Araiza, 2000. “*Pulsed Laser deposition of crystalline Fe nanoparticles on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates*”. Phys. Stat. Sol. (b) **220**: 569-573.

- De la Cruz Hernández W. J., 2001. *“Producción y caracterización de partículas epitaxiales de hierro sobre zafiro depositadas por ablación láser”*. Tesis doctoral. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Ensenada B.C. México. 234 pp.
  
- De la Cruz W., C. Gallardo-Vega, S. Tougaard, L. Cota, 2008. *“Growth mechanism of iron nanoparticles on (0001) sapphire wafers”*. *Microelectronics Journal* **39**: 1374–1375.
  
- Dias J.A.C. y J.M. Assaf, 2004. *“The advantages of air addition on the methane steam reforming over Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”*. *J. Power Sources* **137**: 264-268.
  
- Dietl T., 2002. *“Ferromagnetic semiconductors”*. *Semicond. Sci. Technol.* **17**: 377-392.
  
- Ferrari M., Gratton L.M., Maddalena A., Montagna M., y Tosello C., 1995. *“Preparation of silver nanoparticles in silica films by combined thermal and electron-beam Deposition”*. *J. Non-Cryst. Solids.* **191**: 101-106.
  
- Freund H.-J., 2002. *“Clusters and islands on oxides: From catalysis via electronics and magnetism to optics”*. *Surface Science.* **500** (1-3): 271-299.
  
- Gallardo-Vega C. y W. de la Cruz, 2006. *“Study of the structure and electrical properties of the copper nitride thin films deposited by pulsed laser deposition”*. *Applied Surface Science*, **252** (22): 8001–8004.
  
- García F., F. Yubero, J.P. Espinós, A.R. González-Elipe, 2005. *“First nucleation steps of vanadium oxide thin films studied by XPS inelastic peak shape analysis”*. *Applied Surface Science*, **252**: 189–195.

- Grosvenor A. P., B. A. Kobe, N. S. McIntyre, S. Tougaard and W. N. Lennard, 2004. “Use of QUASES<sup>TM</sup>/XPS measurements to determine the oxide composition and thickness on an iron substrate”. Surf. Interface Anal. **36**: 231-325.
  
- Hoffer B.W., A.D. Langeveld, J.-P. Janssens, R.L.C. Bonne, C.M. Lok y J.A. Moulijn, 2000. “Stability of Highly Dispersed Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: Effects of Pretreatment”. J. Catal., **192**: 432-440.
  
- Hill T., M. Mozaffari-Afshar, J. Schmidt, T. Risse, S. Stempel, M. Heemeier y H. J. Freund, 1998. “Influence of CO adsorption on the magnetism of small Co particles deposited on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”. Chem. Phys. Lett. **292**: 524-530.
  
- Hill T., M. Mozaffari-Afshar, J. Schmidt, T. Risse y H. J. Freund, 1999. “Changes in the magnetism of small supported cobalt particles during the oxidation process observed by ferromagnetic resonance”. Surf. Sci. **429**: 246-254.
  
- Hubert A. y R. Schäfer, 2000. “Magnetic domains”. Springer, Berlin. 686 pp.
  
- Jubert P.-O., O. Fruchart y C. Meyer, 2001. “Growth and magnetism of epitaxial self assembled Fe nanostructures on a Mo(1 1 0) surface”. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. **226-230**: 1842-1844.
  
- Jubert P.-O., O. Fruchart y C. Meyer, 2002. “Magnetic properties of step-decorated Fe nanostripes and dots grown on Mo(1 1 0)”. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **242-245**: 565-567.
  
- Kalska B., J. J. Paggel, P. Fumagalli, M. Hilgendorff y M. Giersig, 2002. “Magneto-optics of thin magnetic films composed of Co nanoparticles”. J. Appl. Phys. **92** (12): 7481-7485.

- Kamp P., A. Marty, B. Gilles, R. Hoffmann, S. Marchesini, M. Belakhovsky, C. Boeglin, H. A. Dürr, S. S. Dhesi, G. van der Laan y A. Rogalev, 1999. “*Correlation of spin and orbital anisotropies with chemical order in Fe<sub>0.5</sub>Pd<sub>0.5</sub> alloy films using magnetic circular x-ray dichroism*”. Phys. Rev. B **59** (2): 1105-1112.
  
- Kerr J., 1877. “*On rotation of the plane of polarization by reflection from the pole of a magnet*”. Phil. Mag. **3**: 321-343.
  
- Kumar D., J. Narayan, A.V. Kvit, A.K. Sharma, J. Sankar, 2001. “*High coercivity and superparamagnetic behavior of nanocrystalline iron particles in alumina matrix*”. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. **232**: 161–167.
  
- Kumar D., S. Yarmolenko, J. Sankar, J. Narayan, H. Zhou y A. Tiwari, 2004. “*Pulsed laser deposition assisted novel synthesis of self-assembled magnetic nanoparticles*”. Composites: Part B **35**: 149–155.
  
- Lee B., T. Jungwirth y A.H. MacDonald, 2002. “*Field-effect magnetization reversal in ferromagnetic semiconductor quantum wells*”. Phys. Rev. B **65** (193311): 1-4.
  
- Leslie-Pelecky D. L. y R. D. Rieke, 1996. “*Magnetic Properties of Nanostructured Materials*”. Chem. Mater. **8**: 1770-1783
  
- Lieberman L.N., D.R. Fredkin y H.B. Shore, 1969. “*Two-Dimensional “Ferromagnetism” in iron*”. Phys. Rev. Lett. **22** (11): 539-541.
  
- Lin X. M. y A.C.S. Samia, 2006. “*Synthesis, assembly and physical properties of magnetic nanoparticles*”. J. Magn. Magn. Mat. **305**: 100-109.

- Maki-Arvela P., L.-P. Tiainen, M. Lindblad, K. Demirkan, N. Kumar, R. Sjöholm, T. Ollonqvist, J. Vayrynen, T. Salmi y D.Yu. Murzin, 2003. “*Liquid-phase hydrogenation of citral for production of citronellol: catalyst selection*”. Appl. Catal., A Gen. **241**: 271-288.
  
- Martín J.I., J. Nogués, Kai Liu, J.L. Vicent y I. K. Schuller, 2003. “*Ordered magnetic nanostructures: fabrication and properties*”. J. Magn. Magn. Mat. **256**: 449–501.
  
- Martin Y., C. C. Williams, y H. K. Wickramasinghe, 1987. “*Atomic force microscope–force mapping and profiling on a sub 100-Å scale*”, J. Appl. Phys. **61**: 4723-4729.
  
- Mermin N. D. y H. Wagner, 1966. “*Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models*”. Phys. Rev. Lett. **17**: 1133-1136.
  
- Mitani S., H. Fujimoria, K. Takanashia, K. Yakushijia, J. -G. Haa, S. Takahashia, S. Maekawaa, S. Ohnumab, N. Kobayashib, T. Masumotob, M. Ohnumac and K. Honoc, 1999. “*Tunnel-MR and spin electronics in metal–nonmetal granular systems*”. J. Magn. Magn. Mat. **198**: 179-184.
  
- Moodera J. S., Lisa R. Kinder, Terrilyn M. Wong y R. Meservey, 1995. “*Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions*”. Phys. Rev. Lett. **74** (16): 3273-3276.
  
- Moog E. R., S. D. Bader, y P. Grunberg, 1986. “*Magnetic Hysteresis of epitaxially-deposited iron in the monolayer range: a Kerr effect experiment in surface magnetism*”. J. Magn. Magn Mat., **53** (4):L295-L298.
  
- Morimoto A. y T. Shimizu, 1995. “*Laser ablation*”, Ed. D. A. Glocker and S. I. Shah, “*Handbook of Thin Film Process Technology*”, IOP Publishing

- Nakatani R., A. Sakuma, Y. Sugita, 1999. “*Saturation magnetization of ultra-thin Ni-20 at%Fe layers in Ni-Fe/Cu multilayers*”. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **198-199**: 300-302.
  
- Néel L., 1954. “*Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation*”. J. Phys. Rad. **15**: 225-239.
  
- Ohkoshi M., Yoshitake T. y Tsushima K., 1994. “*Dynamics of laser-ablated iron in nitrogen atmosphere*”. Appl. Phys. Lett. **64** (24): 3340-3342.
  
- Pengpanich S., V. Meeyoo y T. Rirksomboon, 2004. “*Methane partial oxidation over Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxide solid solution catalysts*”. Catal. Today **93-95**: 95-105.
  
- Perrone A., 2002. “*State-of-the-art reactive pulsed laser deposition of nitrides*”. Jpn. J. Appl. Phys. **41**: 2163-2170.
  
- Poppa H., Lee E. L. y Moorhead R. D. 1978. “*Controlled vapor growth of small particles of Pd and Fe on thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate*”. J. Vac. Sci. Technol. **15** (3): 1100-1104.
  
- Pradhan A.K., 2003. “*Growth and magnetism of Ni nanoparticles in Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si or Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multilayers*”. Applied Surface Science, **220**: 26-29.
  
- Pradhan A. K., D. Hunter, J. B. Dadson, T. M. Williams, Kai Zhang, K. Lord, B. Lasley, R. R. Rakhimov, Jun Zhang, D. J. Sellmyer, U. N. Roy, Y. Cui, A. Burger, C. Hopkins, N. Pearson y A. L. Wilkerson. 2005. “*Ferromagnetism in nanocrystalline epitaxial Co:TiO<sub>2</sub> thin films*”. Appl. Phys. Lett. **86** (222503): 1-3.
  
- Rado C.T. y R.T. Weetman, 1959. “*Spin-wave resonance in a ferromagnetic metal*”. J. Phys. Chem. Solids **11** (3-4): 315-333.

- Risse T., M. Mozaffari-Afshar, H. Hamann y H. J. Freund, 2004. “*Structural Changes in Nanoparticle Catalysts as Monitored by Their Magnetic Properties*”. *Angew. Chem., Int. Ed.* **43**: 517-520.
  
- Roh H., H.S. Potdar y Ki-Won Jun, 2004. “*Carbon dioxide reforming of methane over co-precipitated Ni–CeO<sub>2</sub>, Ni–ZrO<sub>2</sub> and Ni–Ce–ZrO<sub>2</sub> catalysts*”. *Catal. Today* **93-95**: 39-44.
  
- Serra M., P. Salagre, Y. Cesteros, F. Medina y J.E. Sueiras, 2001. “*Nickel and Nickel–Magnesia Catalysts Active in the Hydrogenation of 1,4-Butanedinitrile*”. *J. Catal.* **197**: 210-219.
  
- Shen J., P. Ohresser, Ch.V. Mohan, M. Klaua, J. Barthel y J. Kirschner, 1998. “*Magnetic Moment of fcc Fe(111) Ultrathin Films by Ultrafast Deposition on Cu(111)*”. *Phys. Rev. Lett.* **80** (9): 1980-1983.
  
- Shen J., Zheng Gai y J. Kirschner, 2004. “*Growth and magnetism of metallic thin films and multilayers by pulsed-laser deposition*”. *Surface Science Reports*, **52**: 163–218.
  
- Shido T., M. Lok y R. Prins, 1999. “*Characterization of highly dispersed Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by EXAFS analysis of higher shells*”. *Top. Catal.* **8**: 223-236.
  
- Shinjo T., N. Hoshino, K. Kawaguchi, N. Nakayama, T. Takada y Y. Endo, 1986. “*Magnetic properties of artificial metallic superlattices*”. *J. Magn. Magn. Mater.* **54-57**: 737-742.
  
- Shiratsuchi Y., Y. Masahiko, S. D. Bader, 2007. “*Magnetism and surface structure of atomically controlled ultrathin metal films*”. *Progress in Surface Science* **82**: 121–160.
  
- Singh R. K. y J. Narayan. 1990. “*Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: physics and theoretical model*”. *Phys. Rev. B.* **41**: 8843-8859.

- Soto Herrera, G. 1999. "*Modificación y control de la estequiometría utilizando ambientes reactivos y no reactivos en la producción de películas delgadas por ablación láser*". Tesis doctoral. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Ensenada B.C. México. 85 pp.
  
- Sun S. y C. B. Murray, 1999. "*Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices*". J. Appl. Phys. **85** (8 II A): 4325-4330.
  
- Tanuma S., C. J. Powell, y D. R. Penn, 1994. "*Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range*". Surf. Interf. Anal. **21** (3): 165-176.
  
- Tomiya S. y K. Kawamura, 1989. "*Optical absorption of small metallic particles*". Z-D. Atoms, molecules and clusters. **12**: 469-470.
  
- Tougaard S. y I. Chorkendorff, 1987. "*Differential inelastic electron scattering cross sections from experimental reflection electron-energy-loss spectra: Application to background removal in electron spectroscopy*". Phys. Rev. B. **35**: 6570-6577.
  
- Tougaard S. y H. S. Hansen, 1989. "*Non-destructive Depth profiling Through Quantitative Analysis of Surface Electron Spectra*". Surface and Interface analysis. **14** (11): 730-738.
  
- Tougaard S., 1996. "*Surface nanostructure determination by x-ray photoemission spectroscopy peak shape analysis*". J. Vac. Sci. Technol. A **14**: 1415-1423.
  
- Tougaard S., 1997. "*Universality Classes of Inelastic Electron Scattering Cross-sections*". Surface and Interface analysis. **25**: 137-154.



- Tougaard S., 1998. “*Accuracy of the Non-destructive Surface Nanostructure Quantification Technique Based on Analysis of the XPS or AES Peak Shape*”. Surface and Interface analysis. **26**: 249-269.
  
- Wojcieszak R., S. Monteverdi, M. Mercy, I. Nowak, M. Ziolk y M.M. Bettahar, 2004. “*Nickel containing MCM-41 and AlMCM-41 mesoporous molecular sieves Characteristics and activity in the hydrogenation of benzene*”. Appl. Catal., A Gen. **268**: 241-253.
  
- Wolf S.A., D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnar, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova y D.M. Treger, 2001. “*Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future*”. Science **294** (5546): 1488-1495.
  
- Willmott P.R. y J.R. Huber, 2000. “*Pulsed laser vaporization and deposition*”. Rev. Mod. Phys. **72**: 315-328.
  
- Zemek J., P. Jiricek, J. Houdkova, K. Olejnik, A. Jablonski, 2007. “*Attenuation of photoelectrons and Auger electrons leaving nickel deposited on a gold surface*”. Surf. Interface Anal. **39**: 916–921.
  
- Zhu S., X. Xiang, X.T. Zu, L.M. Wang, 2006. “*Magnetic nano-particles of Ni in MgO single crystals by ion implantation*”. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **242**: 114–117.

## Apéndice A

---

### Fundamentos teóricos sobre magnetismo

---

Los átomos poseen momentos magnéticos debido al movimiento de rotación de los electrones alrededor de su núcleo (momento orbital). La magnetización  $M$  es una propiedad macroscópica que representa una medida del momento magnético neto de los átomos en el material.

#### A.1. Clasificación de los materiales magnéticos

Cuando un material es sometido a un campo magnético externo existe la posibilidad de que se pueda magnetizar, esto significa que los dipolos magnéticos atómicos que componen al material se alineen en la misma dirección del campo aplicado, satisfaciendo la siguiente relación:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (\text{A.1})$$

donde  $\vec{M}$  es la magnetización adquirida por el material,  $\vec{H}$  es el campo magnético externo aplicado y  $\chi$  es un parámetro conocido como susceptibilidad magnética y representa la respuesta de los materiales al interactuar con un campo magnético. Es posible clasificar magnéticamente a un material en función del valor de su susceptibilidad, teniendo materiales diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos (tabla A.1). La mayoría de los elementos de la tabla periódica a temperatura ambiente son diamagnéticos o paramagnéticos y se consideran elementos no magnéticos, debido a su débil o nula respuesta al exponerse a campos magnéticos. Asimismo, existe un grupo de elementos que a temperatura ambiente son ferromagnéticos y son los elementos que presentan la mayor respuesta al exponerse a campos magnéticos. Otro tipo de magnetismo observado en elementos puros a temperatura ambiente es el antiferromagnetismo. Por último, el ferrimagnetismo se puede encontrar en materiales compuestos, como mezclas de óxidos, conocidas como ferritas, de las cuales el ferrimagnetismo deriva su nombre.

### **A.1.1. Diamagnetismo**

En un material diamagnético los átomos no tienen momento magnético neto cuando no hay campo magnético aplicado. Los materiales diamagnéticos tienen la propiedad de “repeler” los campos magnéticos. Generalmente, el origen del diamagnetismo se describe como la circulación de los electrones en los orbitales doblemente ocupados, en el sentido en el que el campo magnético que generan se opone al campo aplicado. De esta manera al interior del material los campos magnéticos aplicado y generado, se anulan mutuamente. En los superconductores son pares de Cooper los cuales, por este mismo mecanismo, presentan un diamagnetismo extraordinariamente alto. El valor de la susceptibilidad es independiente de la temperatura.

### **A.1.2. Paramagnetismo**

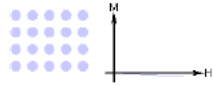
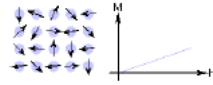
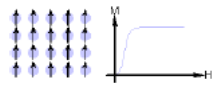
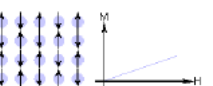
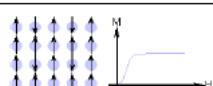
Hay muchos modelos que explican el paramagnetismo, entre otros el de Langevin, Pauli, Curie-Weiss, etc. En el modelo de Langevin, el cual funciona para materiales con electrones localizados no-interactuantes, cada átomo tiene un momento magnético, el cual está orientado aleatoriamente como resultado de agitación térmica. La aplicación de un campo magnético crea un ligero alineamiento de esos momentos y así una baja magnetización en la misma dirección que el campo aplicado. A medida que la temperatura se incrementa, la susceptibilidad disminuye.

Este comportamiento es conocido como la ley de Curie (ec. A.2), donde  $C$  es una constante del material llamada la constante de Curie.

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (\text{A.2})$$

Los materiales que obedecen esta ley son materiales en los cuales los momentos magnéticos están localizados en los lugares atómicos o iónicos y donde no hay interacción entre los momentos magnéticos con sus vecinos.

**Tabla A.I:** Resumen de los diferentes tipos de comportamientos magnéticos.

Tipo de magnetismo	Susceptibilidad	Comportamiento magnético/atómico
Diamagnetismo	Pequeña y negativa	Los átomos no tienen momento magnético 
Paramagnetismo	Pequeña y positiva	Los átomos tienen orientados aleatoriamente sus momentos magnéticos 
Ferromagnetismo	Grande y positiva, función del campo aplicado, dependiente de la estructura	Los átomos tienen sus momentos magnéticos alineados 
Antiferromagnetismo	Pequeña y positiva.	Los átomos tienen los momentos magnéticos alineados pero mezclados entre paralelos y antiparalelos 
Ferrimagnetismo	Grande y positiva, función del campo magnético aplicado, dependiente de la estructura	Los átomos tienen antiparalelamente alineados los momentos magnéticos 

Sales hidratadas de los metales de transición, como  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , son ejemplo de este tipo de comportamiento. Aunque allí los iones de metales de transición tienen un momento magnético y están rodeados por un número de iones/átomos no magnéticos, los cuales evitan la interacción entre momentos magnéticos con sus vecinos. De hecho la ley de Curie es un caso especial de una ley más general, la ley de Curie-Weiss (ecu. A.3), la cual incorpora una constante de temperatura ( $\Xi$ ) y se deriva de la teoría de Weiss, propuesta para materiales ferromagnéticos, que considera la interacción entre momentos magnéticos.

$$\chi = \frac{C}{T - \Xi} \quad (\text{A.3})$$

En esta ecuación  $\Xi$  puede ser positiva, negativa o cero. Claramente cuando  $\Xi = 0$  la ley de Curie-Weiss es la misma ley de Curie. Cuando  $\Xi$  es diferente de cero hay una interacción entre momentos magnéticos vecinos y el material es solamente paramagnético

por encima de cierta temperatura de transición. Si  $\Xi$  es positivo el material es ferromagnético por debajo de una temperatura de transición y el valor de  $\Xi$  corresponde a la temperatura de transición (temperatura de Curie,  $T_C$ ). Si  $\Xi$  es negativo el material es antiferromagnético por debajo de la temperatura de transición (temperatura de Néel),  $T_N$ , sin embargo el valor de  $\Xi$  no está relacionado con  $T_N$ .

Es importante notar que esta ecuación es válida sólo cuando los materiales están en el estado paramagnético, ni es válida para muchos metales cuando los electrones que contribuyen al momento magnético no están localizados. Sin embargo, esta ley se aplica a algunos metales, como, tierras raras, cuando los electrones 4f que crean el momento magnético tienen los enlaces cercanos.

El modelo de Pauli del paramagnetismo funciona para materiales donde los electrones son libres e interactúan para formar una banda de conducción y es válido para la mayoría de los metales paramagnéticos. En este modelo los electrones de conducción son considerados esencialmente libres y bajo un campo magnético aplicado, creando un desbalance entre los electrones con espín opuesto, conduciendo a una baja magnetización en la misma dirección que el campo magnético aplicado. La susceptibilidad es independiente de la temperatura en este modelo.

### **A.1.3. Ferromagnetismo**

El ferromagnetismo es posible sólo cuando los átomos están organizados en una red y los momentos magnéticos atómicos pueden interactuar para alinearse entre sí. Este efecto es explicado en la teoría clásica por la presencia de un campo molecular dentro del material ferromagnético, el cual fue postulado primero por Weiss en 1907. En este modelo el campo es suficientemente grande para magnetizar el material hasta la saturación (magnetización cuando todos los dominios están alineados). En mecánica cuántica, el modelo de Heisenberg del ferromagnetismo describe el alineamiento paralelo de los momentos magnéticos en términos de una interacción de intercambio entre momentos vecinos.

Weiss postuló la presencia de dominios magnéticos dentro del material, los cuales son regiones donde los momentos magnéticos atómicos están alineados. El movimiento de las fronteras de los dominios determina cómo el material responde a un campo magnético. Como consecuencia, la susceptibilidad es una función del campo magnético aplicado.

Por consiguiente, los materiales ferromagnéticos son usualmente comparados en términos de la magnetización de saturación en vez de la susceptibilidad. En la tabla periódica sólo el Fe, Co y Ni son ferromagnéticos a temperatura ambiente y por encima de ella. Cuando los materiales ferromagnéticos son calentados, la agitación térmica de los átomos hace que el grado de alineamiento de los momentos magnéticos disminuya y así la magnetización de saturación también disminuye. La temperatura a la cual la agitación térmica es tan grande que el material se vuelve paramagnético, es conocida como temperatura de Curie,  $T_C$  (Fe:  $T_C = 770^\circ\text{C}$ , Co:  $T_C = 1131^\circ\text{C}$ , Ni:  $T_C = 358^\circ\text{C}$ ). Por encima de  $T_C$  la susceptibilidad varía de acuerdo a la ley de Curie-Weiss.

#### **A.1.4. Antiferromagnetismo**

Es de anotar que en la tabla periódica el único elemento que tiene comportamiento antiferromagnético a temperatura ambiente es el cromo. Los materiales antiferromagnético son muy similares a los ferromagnéticos pero la interacción de intercambio entre los átomos vecinos conduce al alineamiento anti-paralelo de los momentos magnéticos atómicos. Por lo tanto, el campo magnético se cancela y el material magnético parece comportarse como un material paramagnético. Así como los materiales ferromagnéticos, estos materiales se vuelven paramagnéticos por encima de una temperatura de transición conocida como la temperatura de Néel,  $T_N$ . (Cr:  $T_N = 370^\circ\text{C}$ ).

#### **A.1.5. Ferrimagnetismo**

El ferrimagnetismo sólo se observa en compuestos, los cuales tienen estructuras cristalinas más complejas que los elementos puros. Dentro de estos materiales la interacción de intercambio conduce al alineamiento paralelo de los átomos en algunos de los sitios del cristal y alineamiento anti-paralelo en los otros. En el material se forman dominios magnéticos así como en los materiales ferromagnéticos y el comportamiento magnético también es muy similar, aunque los materiales ferrimagnéticos usualmente

tienen menor magnetización de saturación. Por ejemplo en la ferrita de bario ( $\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) la celda unitaria contiene 64 iones de los cuales los iones bario y oxígeno no tienen momento magnético, 16 iones  $\text{Fe}^{3+}$  tienen momentos alineados paralelamente y 8 iones  $\text{Fe}^{3+}$  alineados anti-paralelamente, lo que nos da una magnetización neta paralela al campo magnético aplicado, pero con una relativamente baja alineación, debido a que sólo 1/8 de los iones contribuyen a la magnetización del material. Este es el caso de las ferritas tipo espinela.

## **A.2. Propiedades intrínsecas de los materiales magnéticos**

Las propiedades intrínsecas de un material magnético son aquellas que son características del material y no son afectadas por la estructura (por ejemplo, tamaño de grano, orientación cristalina del grano). Estas propiedades incluyen la temperatura de Curie, la magnetización de saturación y la anisotropía magnetocristalina.

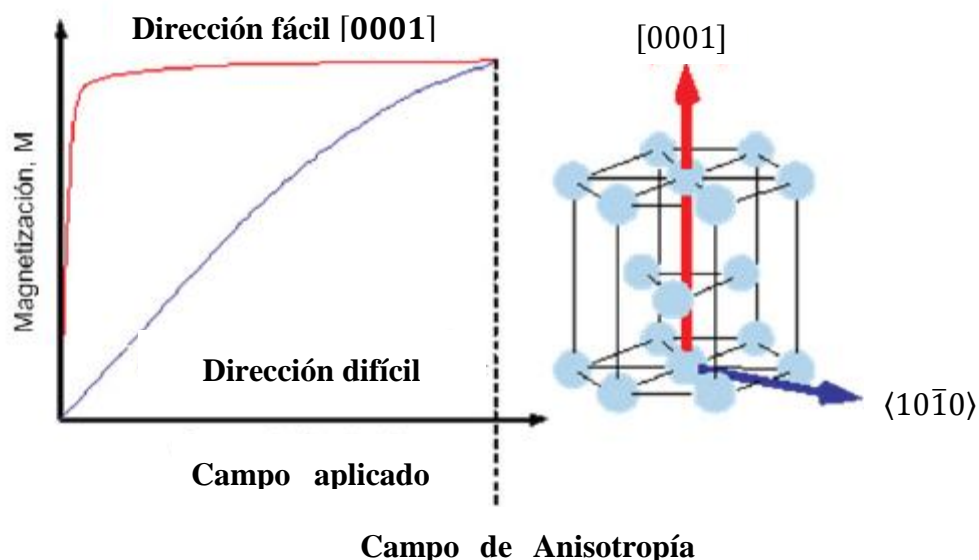
### **A.2.1. Magnetización de saturación**

La magnetización de saturación ( $M_S$ ) es una medida de la máxima cantidad de campo que puede ser generada por un material. Esta dependerá de la interacción entre de los momentos dipolares en los átomos que forman el material, qué tan densamente están empaquetados y de la estructura propia de empaquetamiento (incluyendo estructura, defectos etc). En el caso de los momentos dipolares atómicos, es conocido, que éstos dependen de la naturaleza de los átomos y de toda la estructura electrónica dentro del compuesto. La densidad de empaquetamiento de los momentos atómicos será determinada por la estructura del cristal y la presencia de cualquier elemento no-magnético dentro de la estructura. Para materiales ferromagnéticos, a temperaturas finitas,  $M_S$  también dependerá de qué tan bien estén alineados estos momentos pues las vibraciones térmicas de los átomos causan desalineamiento de los momentos y una reducción en  $M_S$ . Para materiales ferrimagnéticos, no todos los momentos se alinean paralelamente, aun a cero Kelvin y así  $M_S$ , dependerá del alineamiento relativo de los momentos así como de la temperatura.

### A.2.2. Anisotropía magnética

En un material magnético cristalino las propiedades magnéticas variarán dependiendo de la dirección cristalográfica en la cual los dipolos magnéticos están alineados. La figura A.1 muestra este efecto para un sólo cristal de cobalto. La estructura cristalina hexagonal del Co puede ser magnetizada fácilmente en la dirección  $[0001]$  (es decir, a lo largo del eje-c), pero tiene una dirección de difícil (*hard*) magnetización en las direcciones del tipo  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ , las cuales yacen en el plano basal (a  $90^\circ$  de la dirección fácil (*easy*)). Una medida de la anisotropía magnetocristalina en la dirección de fácil magnetización es el campo de anisotropía,  $H_a$  (mostrado en la figura A.1), el cual es el campo requerido para rotar todos los momentos  $90^\circ$  como una unidad por celda cristalina. La anisotropía es causada por el acoplamiento de los orbitales del electrón a la red, el cual corresponde al más bajo nivel de energía en la dirección de fácil magnetización.

La dirección de fácil magnetización de un imán permanente, hecho de una ferrita o de aleaciones de tierras raras, es en general uniaxial, sin embargo, es posible tener materiales con múltiples ejes fáciles o donde la dirección fácil puede estar en cualquier lugar en un cierto plano. El hecho de que un imán permanente tenga anisotropía uniaxial significa que es difícil desmagnetizarlo ya que es resistente a la rotación de la dirección de magnetización.



**Figura A.1:** Anisotropía magnética del cobalto.

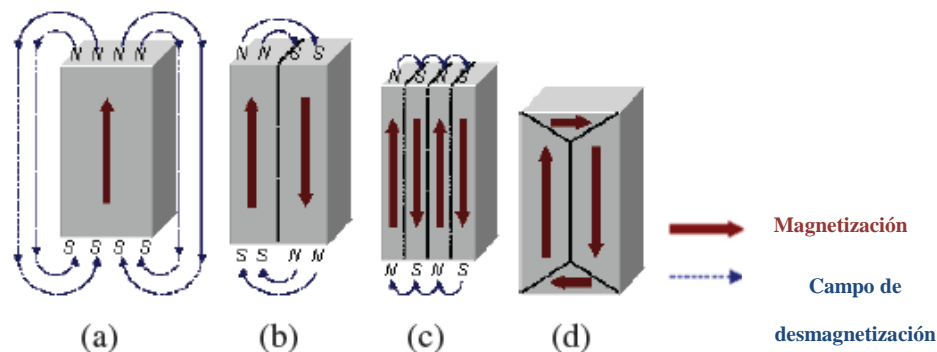


### A.3. Dominios magnéticos

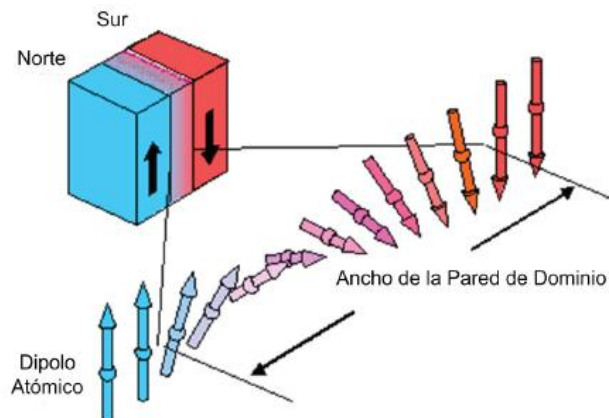
Los dominios magnéticos son ordenamientos de los momentos magnéticos atómicos que reducen la energía magnetoestática del sistema. Una muestra uniformemente magnetizado como se muestra en la figura (A.2(a)) tiene una gran energía magnetoestática asociada con él. Este es el resultado de polos magnéticos libres en la superficie de la muestra que generan un campo de desmagnetización,  $H_d$ . De la convención adoptada para la definición del momento magnético para un dipolo magnético la magnetización dentro del espécimen apunta del polo sur al polo norte, mientras la dirección del campo magnético apunta de norte a sur. Por lo tanto, el campo de desmagnetización está en dirección opuesta a la magnetización de la muestra. La magnitud de  $H_d$  depende de la geometría y la magnetización de la muestra. En general si la muestra tiene una alta relación largo a diámetro (y esta magnetizado en el eje largo) entonces el campo de desmagnetización y la energía magnetoestática serán bajos. El cambio de la magnetización de la muestra en dos dominios, como la mostrada en la figura A.2(b) reduce la energía magnetoestática a la mitad. De hecho si en el magneto se crean N dominios la energía magnetoestática se reduce por un factor de  $1/N$ , así la figura A.2(c) tiene un cuarto de la energía magnetoestática de la figura A.2(a). La figura A.2(d) muestra una estructura de dominios encerrados, donde la energía magnetoestática es cero, sin embargo, esto es posible sólo para materiales que no tengan una fuerte anisotropía uniaxial, y los dominios vecinos no tengan que estar a  $180^\circ$  entre sí.

Como se ha mencionado la creación de un dominio reduce la energía de desmagnetización, pero debemos tener en cuenta que también aumenta la energía completa del sistema. El incremento en la energía completa del sistema puede visualizarse fácilmente, si tenemos en cuenta que los momentos magnéticos en las paredes de los dominios no están apuntando en la dirección de fácil magnetización. Por lo tanto estos momentos están en un estado de energía más alto representación esquemática de una pared de dominio (ver la figura A.3). Por lo anterior la división en dominios sólo continúa mientras la reducción de la energía magnetoestática es mayor que la energía requerida para formar las paredes de los dominios (*domain wall*). La energía asociada a una pared de dominios es proporcional a su área. Como los dipolos atómicos dentro de la pared no están

a  $180^\circ$  entre sí, la energía de intercambio también aumenta dentro de la pared. Por lo tanto, la energía de las paredes de los dominios es una propiedad intrínseca de un material dependiendo del grado anisotropía magnetocristalina y de la fuerza de la interacción de intercambio entre átomos vecinos. El espesor de la pared también variará en relación con estos parámetros, así como una fuerte anisotropía magnetocristalina favorecerá una pared estrecha, mientras que una interacción de intercambio fuerte favorecerá una pared ancha.



**Figura A.2:** Ilustración esquemática de la magnetización dentro de los dominios.



**Figura A.3:** Representación esquemática de una pared de dominios de  $180^\circ$ .

Una energía mínima puede ser alcanzada con un número específico de dominios dentro de un espécimen. Este número de dominios dependerá del tamaño y la forma de la muestra (la cual afectará la energía magnetoestática) y las propiedades magnéticas intrínsecas del material (las cuales afectarían la energía magnetoestática y la energía de la pared de dominios).

## Apéndice B

---

### Fenómeno magneto-óptico

---

#### B.1. Interacción de la luz con medios magnéticos

Para estudiar el efecto Kerr magneto-óptico, primero debemos saber cómo se comportan los campos eléctrico y magnético de una onda de luz, cuando ésta viaja a través de un medio que posee propiedades magnéticas. Para esto encontraremos las componentes de los campos eléctrico y magnético, a partir de las componentes de la corriente eléctrica, utilizando las ecuaciones de Maxwell y la ley de Ohm.

Las ecuaciones de Maxwell en medios lineales homogéneos e isotrópicos se pueden escribir como

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho_L}{\epsilon} \quad (\text{B.1})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{B.2})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{B.3})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu \vec{J}_L + \mu \left( \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) \quad (\text{B.4})$$

donde el subíndice  $L$  indica las densidades de carga y corriente libres,  $\epsilon$  y  $\mu$  son la permitividad eléctrica y la permeabilidad magnética del medio, respectivamente. El término  $\epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$  que acompaña a la corriente libre es llamada corriente de desplazamiento.

Definiendo una corriente total como la suma de estas corrientes,

$$\vec{J} = \vec{J}_L + \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (\text{B.5})$$

la ecuación (B.4) toma la forma simple de

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu \vec{J} \quad (\text{B.6})$$

de esa expresión se observa de forma directa que  $\vec{J}$  es de divergencia nula, lo cual es otra

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0 \quad (\text{B.7})$$

forma de la ecuación de continuidad. La conexión entre el campo eléctrico y la densidad de corriente  $\vec{J}$  está dada por la ley de Ohm:

$$\vec{J}_L = \sigma \vec{E} \quad (\text{B.8})$$

donde  $\sigma$  es la conductividad del medio. En el caso en que el campo eléctrico del medio es debido a una onda electromagnética monocromática de frecuencia  $\omega$ ,  $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}) e^{-i\omega t}$ , la corriente de desplazamiento es  $-i\epsilon\omega\vec{E}$  y la ley de Ohm para la corriente total se escribe

$$\vec{J} = \sigma' \vec{E} \quad (\text{B.9})$$

donde  $\sigma' = \sigma - i\omega\epsilon$ , es la conductividad efectiva asociada a corrientes libres y de desplazamiento. En general, en la expresión de Ohm (B.8) hay que incluir la fuerza por unidad de carga debida al campo magnético. En particular el campo magnético de la onda produce una fuerza sobre las cargas libres del orden  $v/c$  con respecto a la fuerza eléctrica. Debido a que las velocidades de arrastre  $v$  son muy pequeñas comparadas con  $c$ , este término se desprecia, pero cuando el medio está magnetizado la fuerza magnética será la responsable del efecto magnético-óptico.

En medios fuertemente magnetizados la ley de Ohm se reescribe como

$$\vec{J}_L = \sigma \left( \vec{E} + \frac{1}{\rho} \vec{J}_L \times \vec{M} \right) \quad (\text{B.10})$$

donde  $\vec{M}$  es el campo magnético debido a la magnetización del medio y  $\rho$  es la densidad de carga asociada a las corrientes libres. En función de la densidad de corriente total, la

ecuación (B.10) se puede escribir como

$$\vec{E} = \frac{\vec{J}}{\sigma'} - \frac{1}{\rho'} (\vec{J} \times \vec{M}) \quad (\text{B.11})$$

donde  $\rho' = \rho\sigma'/\sigma$  es la densidad de carga efectiva asociada a las corrientes libre y de desplazamiento.

La ecuación (B.11) junto con las ecuaciones (B.2), (B.6) y (B.7) es suficiente para dar una descripción matemática satisfactoria del comportamiento de la luz en un medio magnético. De acuerdo a ellas en la aproximación de variaciones temporales pequeñas de la magnetización  $\left(\left|\frac{\partial \vec{M}}{\partial t}\right| \ll \omega|\vec{M}|\right)$  las dependencias temporales de los campos  $\vec{J}$  y  $\vec{B}$  son de la misma forma que la del campo eléctrico, esto es,  $\vec{J}$  y  $\vec{B} \gg e^{-i\omega t}$ . Introduciendo el valor del campo eléctrico dado en (B.11) en la ecuación (B.2) se obtiene

$$\frac{1}{\sigma'} \vec{\nabla} \times \vec{J} - \frac{1}{\rho'} (\vec{M} \cdot \vec{\nabla}) \vec{J} = i\omega \vec{B} \quad (\text{B.12})$$

tomando el rotacional de esta expresión y teniendo en cuenta (B.6) y (B.7) obtenemos

$$-\frac{1}{\sigma'} \nabla^2 \vec{J} - \frac{1}{\rho'} (\vec{M} \cdot \vec{\nabla}) \vec{\nabla} \times \vec{J} = i\omega \mu \vec{J} \quad (\text{B.13})$$

esta es la ecuación diferencial que en última instancia debemos resolver. Una vez hallado  $\vec{J}$ , los campos eléctrico y magnético se obtienen a través de las ecuaciones (B.11) y (B.12).

En el caso en que la magnetización del medio sea nula,  $\vec{M} = 0$ , la ecuación (B.13) toma la forma

$$-\nabla^2 \vec{J} = i\omega \mu \sigma' \vec{J} \quad (\text{B.14})$$

que tiene soluciones de onda plana  $\vec{J}(\vec{r}) = \vec{J}_0 e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}}$  con  $\vec{J}_0$  arbitrario y  $k_0^2 = i\omega\mu\sigma + \omega^2\mu\epsilon$ . Esta última es la expresión usual para el número de onda en conductores. Suponiendo ondas planas para la corriente en presencia de magnetización, la ecuación (B.13) toma la forma

$$-k^2 \left( \frac{\sigma}{\rho} \vec{M} \cdot \hat{k} \right) \hat{k} \times \vec{J}_0 = (k^2 - k_0^2) \vec{J}_0 \quad (\text{B.15})$$

se ve ahora que los valores que puede tomar  $k$  no son independientes de la dirección de  $\vec{J}_0$ . Matemáticamente lo que se tiene es una ecuación de autovalores para el operador

$$\hat{k} \times = \frac{1}{k} \begin{pmatrix} 0 & -k_3 & k_2 \\ k_3 & 0 & -k_1 \\ -k_2 & k_1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.16})$$

para hallar los autovalores y autovectores se puede proceder de la forma estándar, aquí lo haremos por simple inspección. En primera instancia  $\vec{k}$  es un autovector con autovalor nulo, pero éste no corresponde a una solución para la densidad de corriente puesto que por (B.7)  $\vec{J}_0$  es transversal,  $\vec{k} \cdot \vec{J}_0 = 0$ . Por tanto,  $\vec{J}_0$  debe ser una combinación de dos vectores ortonormales  $\hat{e}_1$  y  $\hat{e}_2$  perpendiculares a  $\hat{k}$ . Es fácil ver que las combinaciones  $\hat{e}_\pm = (\hat{e}_1 \pm i\hat{e}_2)/\sqrt{2}$  son autovectores de  $\hat{k} \times$  con autovalores  $\pm i$ :

$$\hat{k} \times \hat{e}_\pm = \mp i \hat{e}_\pm \quad (\text{B.17})$$

donde  $\{\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{k}\}$  forman un conjunto dextrógiro de vectores ortonormales. Los vectores  $\hat{e}_\pm$  determinan dos modos de polarización circulares para la densidad de corriente. De esta forma, la ecuación para los posibles valores de  $k$  en cada uno de los modos de polarización de la onda provienen haciendo  $\vec{J}_0 = J_\pm \hat{e}_\pm$  en la ecuación (B.15) dando

$$k_\pm^2 = \frac{k_0^2}{1 \mp i\sigma/\rho \vec{M} \cdot \hat{k}} \quad (\text{B.18})$$

las primas han desaparecido en (B.18) debido a que  $\frac{\sigma'}{\rho} = \frac{\sigma}{\rho}$ . Usando (B.12) para cada uno de estos valores de la corriente  $\vec{J}$  obtenemos el valor del campo magnético de la onda

$$\vec{B}_0 = \mp i \frac{J_{\pm} k_0}{\sigma \omega} \sqrt{1 \mp i \sigma / \rho \vec{M} \cdot \hat{k}} \hat{e}_{\pm} \quad (\text{B.19})$$

observamos que al igual que la corriente el campo magnético es transverso. De (B.11) se obtiene que el campo eléctrico, además de las componentes transversales, adquiere una pequeña componente longitudinal,

$$\vec{E}_0 = \frac{J_{\pm}}{\sigma} \left\{ \left( 1 \mp i \frac{\sigma}{\rho} \vec{M} \cdot \hat{k} \right) \hat{e}_{\pm} \pm i \frac{\sigma}{\rho} (\hat{e}_{\pm} \cdot \vec{M}) \hat{k} \right\} \quad (\text{B.20})$$

De estas expresiones vemos que la contribución del campo magnético del medio  $\vec{M}$  viene pesada por el factor  $\sigma/\rho$ . Para los metales la conductividad es  $\sigma \sim 10^7 (\Omega m)^{-1}$ , mientras que la densidad de carga de sus portadores es aproximadamente  $\rho \sim 10^{10} \text{ C/m}^3$ , por tanto  $\sigma/\rho \sim 10^{-3} \text{ T}^{-1}$ . Los campos magnéticos más intensos producidos en el laboratorio no superan pocas decenas de Teslas, por lo tanto:

$$\beta = \frac{\sigma}{2\rho} M \ll 1 \quad (\text{B.21})$$

entonces sólo las contribuciones a primer orden de la cantidad adimensional  $\beta$  serán apreciables. Así, por ejemplo, de (B.18) los índices de refracción del medio para la ondas polarizadas a derecha e izquierda se pueden escribir como

$$n_{\pm}(\phi) = \frac{ck_{\pm}}{\omega} = n_0(1 \mp i\beta \cos\phi) \quad (\text{B.22})$$

donde  $n_0 = ck_0/\omega$  es el índice de refracción en ausencia de magnetización. Para dar una representación en coordenadas de las amplitudes  $\vec{J}_0$ ,  $\vec{E}_0$  y  $\vec{B}_0$ , orientamos los ejes cartesianos de manera adecuada, colocando el eje  $z$  en la dirección  $\vec{M}$ , el vector  $\vec{k}$  en el plano  $(x, z)$  formando un ángulo  $\phi$  con  $-\hat{z}$  y  $\hat{e}_1$  en el plano  $(x, z)$ , de tal forma que  $\hat{e}_2$  esté en la dirección  $-\hat{y}$ , como se ve en la figura B.1.

En este sistema la magnetización, la dirección de propagación de la onda y los vectores de polarización se escriben

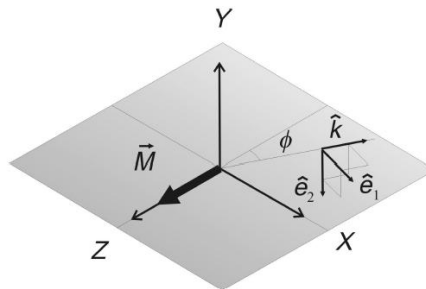
$$\vec{M} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ M \end{pmatrix}, \quad \hat{k} = \begin{pmatrix} \text{sen } \phi \\ 0 \\ -\text{cos } \phi \end{pmatrix}, \quad \hat{e}_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \text{cos } \phi \\ \mp i \\ \text{sen } \phi \end{pmatrix} \quad (\text{B.23})$$

Las amplitudes de los campos asociados a estas polarizaciones en este orden de aproximación se escriben

$$\vec{J}_0 = \frac{J_{\pm}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \text{cos } \phi \\ \mp i \\ \text{sen } \phi \end{pmatrix}, \quad \vec{E}_0 = \frac{J_{\pm}}{\sigma\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \text{cos } \phi \pm 2\beta_i \\ \mp i + 2\beta \text{cos } \phi \\ \text{sen } \phi \end{pmatrix}, \quad (\text{B.24})$$

$$\vec{B}_0 = \mp i \frac{n_0}{c} \frac{J_{\pm}}{\sigma\sqrt{2}} (1 \pm \beta_i \text{cos } \phi) \begin{pmatrix} \text{cos } \phi \\ \mp i \\ \text{sen } \phi \end{pmatrix}$$

Las expresiones anteriores junto con la fase  $\exp(i\vec{k}_{\pm} \cdot \vec{r} - \omega t)$ , dan una descripción matemática completa de la propagación de las ondas con polarización circular dentro de un medio que posee propiedades magnéticas. Las ondas polarizadas a izquierda y derecha se comportan de forma distinta en un medio con magnetización, esto se conoce como “birrefringencia circular” y fue primeramente propuesto por Maxwell para dar una explicación macroscópica del efecto magneto-óptico de Faraday.



**Figura B.1:** Sistema de referencia.



## B.2. Ley de Snell para un medio magnético

Los rayos de una onda electromagnética plana que pasa de un medio a otro se refractan de acuerdo a la ley de Snell:

$$n_1 \operatorname{sen} \phi_1 = n_2 \operatorname{sen} \phi_2$$

donde los  $n_i$  son los índices de refracción de cada medio y los  $\phi_i$  los ángulos respectivos que forman los rayos con la normal al plano de interface. Para un medio magnetizado existirán, en general, dos índices de refracción  $n_+$  y  $n_-$ , uno para cada polarización circular, los cuales determinan 2 ángulos de refracción  $\phi_+$  y  $\phi_-$ :

$$n_1 \operatorname{sen} \phi_1 = n_{\pm}(\phi_{\pm}) \operatorname{sen} \phi_{\pm} \quad (\text{B.25})$$

la dependencia del índice de refracción con el ángulo está determinada por (B.22). Si la magnetización es normal al plano de incidencia  $\cos \phi = 0$  y  $n$  es independiente del ángulo de incidencia,  $n_{\pm} = n_0$ , entonces el medio no distingue la polarización.

En medios lineales, homogéneos e isotropos la componente de la magnetización normal al plano de incidencia no contribuye a la birrefringencia. En otro tipo de medios esto puede ocurrir, dando lugar al llamado efecto MOKE transverso. Para la reflexión de ondas electromagnéticas en la superficie de medios lineales magnetizados se distinguen dos casos principales.

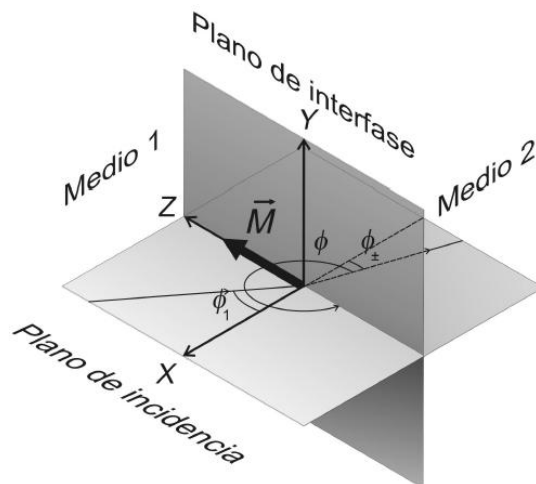
1. El caso polar, cuando la magnetización está sobre el plano de incidencia y es perpendicular al plano de interface.
2. El caso longitudinal, cuando la magnetización está sobre el plano de incidencia y es paralela al plano de interface.

### B.3. Caso longitudinal

En este caso la normal a la interface va en la dirección  $\hat{x}$  y el eje  $z$  se encuentra en la intersección de la interface con el plano de incidencia (ver figura B.2), por tanto el índice de refracción se halla haciendo  $\phi = \phi_{\pm} + 3\pi/2$ , y reemplazando en (B.22). De esta forma la ley de Snell (B.25) se escribe  $\text{sen } \phi_1 = n_0(1 \mp i\beta \text{sen } \phi_{\pm}) \text{sen } \phi_{\pm}$ , invirtiendo esta expresión se obtiene lo siguiente para el seno y el coseno del ángulo refractado:

$$\text{sen } \phi_{\pm} = \text{sen } \phi_0 \pm i\beta \text{sen}^2 \phi_0 \quad (\text{B.26})$$

$$\cos \phi_{\pm} = \cos \phi_0 \mp i\beta \frac{\text{sen}^3 \phi_0}{\cos \phi_0} \quad (\text{B.27})$$



**Figura B.2:** Sistema de referencia longitudinal.

#### B.4. Amplitudes de campo

Haciendo  $\phi = \phi_{\pm} + 3\pi/2$  en (B.24) se determinan en este caso los campos eléctrico y magnético:

$$\vec{E}_{\pm} = \frac{E_{\pm}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \text{sen } \phi_{\pm} \pm 2i\beta \\ \mp i + 2\beta \text{ sen } \phi_{\pm} \\ -\cos \phi_{\pm} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.28})$$

$$\vec{B}_{\pm} = \mp i \frac{n_0}{c} (1 \pm i\beta \text{ sen } \phi_{\pm}) \frac{E_{\pm}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \text{sen } \phi_{\pm} \\ \mp i \\ \cos \phi_{\pm} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.29})$$

los campos totales a primer orden en  $\beta$  se hallan sumando sobre las polarizaciones, considerando (B.26) y (B.27) se tiene

$$\vec{E} = E_1 \begin{pmatrix} \text{sen } \phi_0 \\ 2\beta \text{ sen } \phi_0 \\ -\cos \phi_0 \end{pmatrix} + E_2 \begin{pmatrix} \beta (2 + \text{sen}^2 \phi_0) \\ -1 \\ \beta \text{ sen}^2 \phi_0 \tan \phi_0 \end{pmatrix}, \quad (\text{B.30})$$

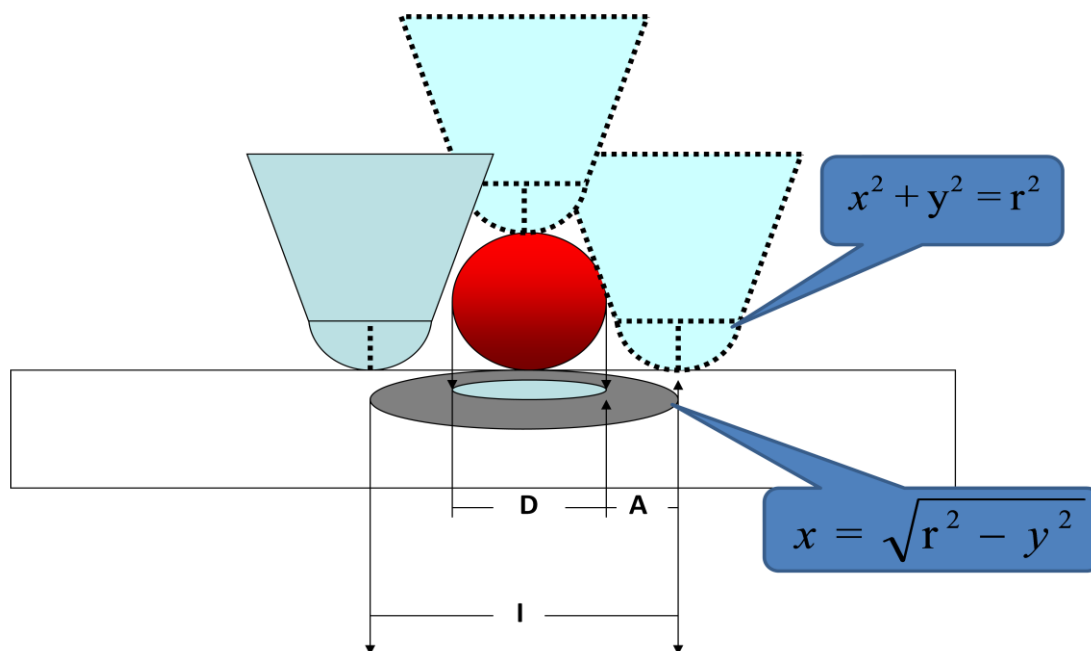
$$\vec{B} = \frac{n_0}{c} E_1 \begin{pmatrix} \beta \text{ sen}^2 \phi_0 \\ -1 \\ -\beta \text{ sen } 2\phi_0 \tan \phi_0 \end{pmatrix} + \frac{n_0}{c} E_2 \begin{pmatrix} -\text{sen } \phi_0 \\ -\beta \text{ sen } \phi_0 \\ \cos \phi_0 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.31})$$

## Apéndice C

### Efecto de la punta del AFM

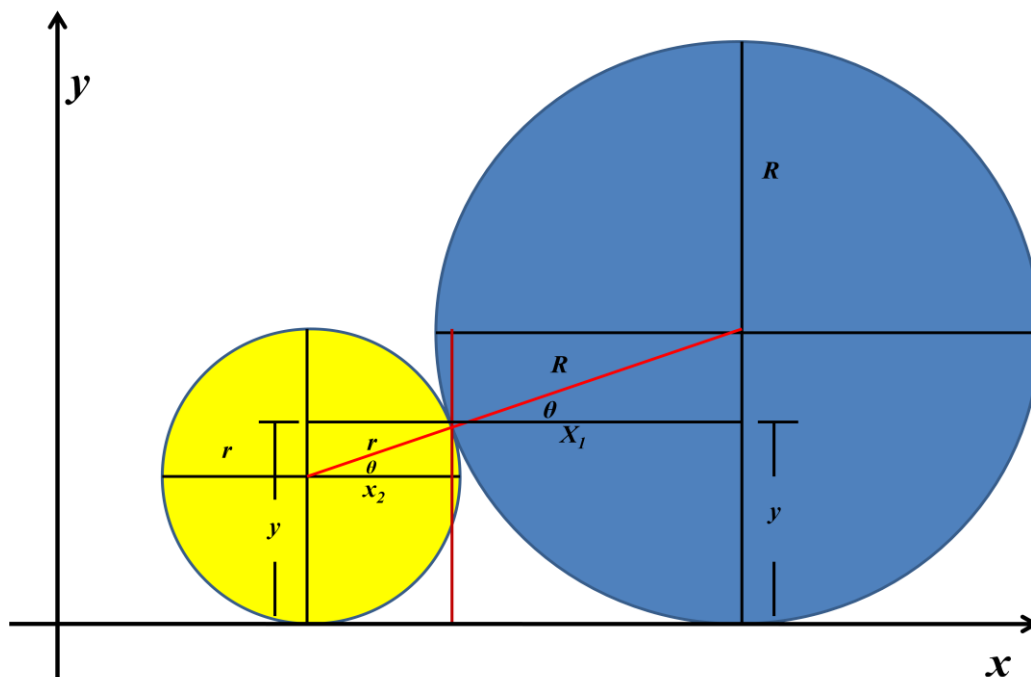
#### C.1 Amplificación en una imagen de AFM

Cuando se analiza la morfología de una superficie utilizando un AFM, la resolución en el plano de la imagen se ve afectada por el radio de curvatura de la punta con la cual se estudia a la muestra, este error se magnifica si el tamaño de los objetos analizados es del mismo orden que el radio de curvatura de la punta. Por lo tanto, la imagen del plano que estamos obteniendo no es confiable, ya que la imagen que se genera está alargada. Como ejemplo tenemos el caso de una superficie compuesta originalmente por partículas esféricas, sin embargo la imagen obtenida de las esferas señala la presencia de discos o islas. En la figura C1 mostramos un esquema representativo del suceso.



**Figura C1:** Diagrama del efecto del tamaño de la punta de AFM sobre las mediciones laterales en una imagen. En la figura  $A$  es el incremento equivalente al radio de la punta,  $D$  es el diámetro real de la partícula, e  $I$  es el diámetro de la imagen obtenida en AFM.

Entonces, la meta será conocer la magnitud de la amplificación inducida en la imagen, con la intención de conocer el tamaño real y la forma de los elementos que componen la superficie de la muestra analizada (figura C1). Como punto de partida hay que considerar la zona de contacto entre la punta, la partícula y la superficie, en la figura C2, tenemos el ejemplo de una partícula esférica de menor tamaño al compararla con la curvatura de la punta.



**Figura C2:** Zona de contacto entre la punta de análisis (azul) y una partícula esférica (amarillo) de menor tamaño que la curvatura de la punta de un AFM.

En la figura C2, suponemos conocidos los radios de las circunferencias y ambas colocadas sobre el eje X encontramos las siguientes relaciones:

$$\text{sen } \theta = \frac{R - y}{R} = \frac{y - r}{r} \quad \text{C1}$$

También aplicando el teorema de Pitágoras encontramos que:

$$R^2 = X_1^2 + (R - y)^2 \quad \text{C2}$$

$$r^2 = x_2^2 + (y - r)^2 \quad \text{C3}$$

De la relación C1, podemos despejar a  $y$  como función de  $r$  y  $R$  obteniendo:

$$y = \frac{2Rr}{(R + r)} \quad \text{C4}$$

una vez conocido el valor de  $y$ , podemos calcular los valores de  $X_1$  y  $x_2$  :

$$X_1 = \sqrt{R^2 - \left[ R - \left( \frac{2Rr}{R + r} \right) \right]^2} \quad \text{C5}$$

$$x_2 = \sqrt{r^2 - \left[ \left( \frac{2Rr}{R + r} \right) - r \right]^2} \quad \text{C6}$$

Ahora, revisando la figura C2 encontramos otra relación de igualdad  $\frac{X_1}{R} = \frac{x_2}{r}$ , de tal forma que el incremento inducido a la partícula analizada será:

$$A = 2 \left[ X_1 - r \left( 1 - \frac{X_1}{R} \right) \right] \quad \text{C7}$$